

## 원소분석기와 연계된 동위원소질량분석기(EA-IRMS)를 이용한 황안정동위원소비 측정의 정확도·정밀도 연구

김보경 · 황종연 · 김민섭 · 이상룡 · 이원석<sup>‡</sup>  
국립환경과학원 환경측정분석센터

### 요 약

원소분석기와 연계된 동위원소질량분석기(EA-IRMS)를 이용한 황안정동위원소비 측정에 있어  $\delta^{34}\text{S}$ 값의 신뢰성을 확보하기 위해 중간점검용 표준물질을 선정하고자 하였다.  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  시료를 각각 시료량이 증가하는 순서로 연속분석한 후 공시료를 측정된 결과, 공시료에서도 의미있는 피크크기(신호세기)가 나타났다. 이는  $\text{SO}_2$  ( $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ) 이온 피크의 꼬리꼬림(peak tailing)이 메모리효과(memory effect)를 일으키는 것으로 판단된다. 이에, 연속분석방법과 peak center 작업을 수행한 비연속분석방법 두가지로  $\delta^{34}\text{S}$ 값을 비교하였다. 인증표준물질인 EMA-P1을 연속으로 분석한 전자의 경우,  $\delta^{34}\text{S}$ 값이 (인증값  $\pm 1\sigma$ ) 범위에 해당되는 황함량이 21.883  $\mu\text{g}$  ~ 101.382  $\mu\text{g}$ 로서 -2.747‰ ~ -2.546‰로 측정되었고 정밀도는 0.139‰이었다. 비연속분석방법인 후자의 경우, 황함량은 47.644  $\mu\text{g}$  ~ 246.669  $\mu\text{g}$ 이며  $\delta^{34}\text{S}$ 값은 -2.891‰ ~ -2.558‰로 기록되었고 정밀도는 0.188‰이었다. 두 경우 모두 정밀도는 비슷하나 신뢰할 수 있는 시료량의 범위는 주기적으로 peak center를 수행한 비연속분석방법이 더 넓었다. 그러나 두 방법 모두 황함량이 약 350  $\mu\text{g}$  이상에서는 급격히  $\delta^{34}\text{S}$ 값이 감소되는 것을 관찰 할 수 있었다.

**주요어:** 원소분석기, 안정동위원소질량분석기,  $\delta^{34}\text{S}$ 값, 황안정동위원소, 정밀도, 정확도, 원소함량, 피크높이

**Bo-kyong Kim, Jong-yeon Hwang, Min-seob Kim, Sang Ryong Lee and Won-seok Lee, 2013, The Study on Accuracy and Precision of Sulfur Isotope Measurement Using Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS). Journal of the Geological Society of Korea. v. 49, no. 3, p. 351-361**

**ABSTRACT:** Continuing calibration check (CCC) for measuring sulfur isotope composition using an Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometer (EA-IRMS) is not yet sufficiently studied. A significant peak signal was observed at the blank samples after analyzing the samples of  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  with increasing sample amount. The memory effect was confirmed from the peak tailing of  $\text{SO}_2$  ( $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ) ion. The measurements of  $\delta^{34}\text{S}$  ( $\pm 1\sigma$ ) values showed -2.747‰ ~ -2.546‰ of the precision 0.139‰ (21.883 S  $\mu\text{g}$  ~ 101.382 S  $\mu\text{g}$ ) and -2.891‰ ~ -2.558‰ of the precision 0.188‰ (47.644 S  $\mu\text{g}$  ~ 246.669 S  $\mu\text{g}$ ) for the successive and non-successive method, respectively. Both methods yielded the acceptable range and similar precision but showed a dramatic decrease of  $\delta^{34}\text{S}$  value at the level of  $\geq 350$  S  $\mu\text{g}$ . However, the non-successive method that performed a regular peak center produced the wider sulfur range than the successive method.

**Key words:** EA, IRMS,  $\delta^{34}\text{S}$  value, sulfur isotope, precision, accuracy, element contents, peak height

(Bo-kyong Kim, Jong-yeon Hwang, Min-seob Kim, Sang Ryong Lee and Won-seok Lee, Environmental Measurement & Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Environment Research Complex, Gyeongseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea)

### 1. 서 론

원소분석기와 연계된 동위원소질량분석기(EA-IRMS,

Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometer) 측정기술은 1980년대 초에 개발되어 고체시료의 탄소안정동위원소비( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) 및 질소안정동위원소비

<sup>‡</sup> Corresponding author: +82-32-560-8380, E-mail: boystone@korea.kr

( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ) 분석을 용이하게 하였다. 반면, 황안정동위원소비( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ )는 이론적으로 분석이 가능하였으나 실질적인 측정기술은 1994년 이후로 발달하기 시작하였다(Glesemann *et al.*, 1994; Grassineau, 2006; Fry, 2007). 일반적으로 안정동위원소비는 동위원소 분별효과(fractionation effect)를 이용하여 환경분야에서 다양한 무기 및 유기 물질의 거동 및 오염원의 기원을 추적하는 인자로 쓰인다(Barros *et al.*, 2010; Itoh *et al.*, 2011; Micić *et al.*, 2011). 이에 황안정동위원소비는 탄소/ 질소안정동위원소비와 함께 추가로 안정동위원소비값을 제공함으로써 기원(source)식별에 기여하게 되었다(Peterson and Howarth, 1987).

황안정동위원소비의 온라인 분석(on-line analysis) 시스템에서는 원소분석기에서 황이 포함된 유기물 또는 무기물 시료를 연소시켜  $\text{SO}_2$  가스로 전환시킨 후 운반가스인 He에 의해 원소분석기와 질량분석기 사이의 interface를 경유하여 질량분석기로 이동한다. 이동된  $\text{SO}_2$  가스는 질량분석기 내부 ion source에서 두개의 이온종  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  ( $m/z=64$ )와  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  ( $m/z=66$ )로 이온화되고  $\delta^{34}\text{S}$ 값을 구한다. 그러나 Fry *et al.* (2002)는  $\delta^{34}\text{S}$ 값 측정에 주의할 점이 산소안정동위원소이며, 산소안정동위원소비( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ )가  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  ( $m/z=64$ )와  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  ( $m/z=66$ ) ion beam에 기여를 하여  $\delta^{34}\text{S}$ 값 계산에 오차를 유발할 수 있다고 설명하였다. Studley *et al.* (2002)은 산소안정동위원소비의 변동을 최소화시키는 방법으로 시료에  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 약 10:1의 비율로 추가하여 기기 분석을 수행하였고 정밀도는 향상되나 정확도는 크게 증가하지는 못하였다고 보고하였다. Hansen *et al.* (2009)은 분석시료에서 연소된  $\text{SO}_2$  가스의 산소공급원이 다양하므로 측정의 정확성이 감소된다고 설명하였고 산소공급원은 유기물질 시료 자체의 산소, 산소가스 실린더의 산소, 연소를 촉진시키는  $\text{V}_2\text{O}_5$ 와  $\text{CuO}$ 의 산소등이 있다고 보고하였다. Yanagisawa and Sakal (1983)는 분석시료에  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  혼합물을 첨가하여 생성한  $\text{SO}_2$ 가 일정한 산소안정동위원소비를 유지하는  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 의 혼합 조성비를 제시하였다.

본 연구는 Kim *et al.* (2012, 2013)이 수행한 탄소안정동위원소비값( $\delta^{13}\text{C}$ 값)과 질소안정동위원소비값( $\delta^{15}\text{N}$ 값)의 정확도·정밀도 연구를 기반으로 황안정동위원소비값( $\delta^{34}\text{S}$ 값)의 정확도·정밀도 향상을 위

한 일련의 연구과제로 진행하였다. 원소분석기와 연계된 동위원소질량분석기(IRMS)로 황안정동위원소비를 측정함에 있어 산화력을 증대시키는  $\text{V}_2\text{O}_5$  (vanadium pentoxide)를 사용하지 않고 오직 인증 표준물질만을 사용하여 분석함으로써 시료의 양에 따라  $\delta^{34}\text{S}$ 값이 어떻게 달라지는지를 확인하였다. 또한, 신뢰성 있는 황안정동위원소 데이터를 생산하기 위해 적절한 시료 사용량과 고려해야 할 인자들(factors)을 제시하고자 하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1 시료준비

국제표준물질인 Canyon Diablo Troilite (CDT) 기준으로 실험실에서 사용하는 작업용표준물질인 이산화황 가스의 델타값을 보정하기 위해 국제원자력기구(IAEA)에서 제공하는 IAEA S-1을 국제표준물질로 사용하였다. 또한 Elemental Microanalysis 제조사의 인증표준물질 EMA-P1(고분자물질)을  $70^\circ\text{C}$ 에서 24시간 오븐 건조시켜 동위원소질량분석기 정확도·정밀도 시험에 사용하였다. Elementar 제조사의 원소분석용 표준물질 sulfanilamide도 동일한 조건에서 건조시켰다. 중간점검용(CCC, continuous calibration check) 시료로서 유효성 있는 물질을 선정하기 위해  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 사용하였는데, 이들 역시 동일한 조건에서 건조시켰다. 표 1은 IAEA 국제표준물질과 Elemental Microanalysis가 제공하는 인증표준물질의 안정동위원소비값이며, 표 2는 인증표준물질과 원소분석용 표준물질의 원소함량이다.

### 2.2 안정동위원소비 분석

시료의 무게를 측정된 후 Tin boat ( $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 11\text{ mm}$ )에 담아 밀봉한 뒤  $1150^\circ\text{C}$  산화튜브와  $850^\circ\text{C}$  환원튜브로 설정된 원소분석기(Vario Micro Cube, Elementar Analysensysteme GmbH., Germany)에서 연소시켰다. 연소가스는 99.995% 이상의 고순도 산소를 사용하였고, 운반가스로는 99.999% 이상의 고순도 He가스를 180 mL/min 속도로 흘려보냈다. 시료는  $\text{SO}_2$ 로 가스화가 되어 동위원소질량분석기(Isoprime 100, Isoprime Ltd., UK)로 주입되고, 작업용표준물질인 고순도 이산화황(99.9%) 가스도

**Table 1.** The isotopic composition of an IAEA international reference standard and a certified reference material.

| Material (in‰)        | <sup>13</sup> C <sub>V-PDB</sub> | <sup>18</sup> O <sub>V-SMOW</sub> | <sup>2</sup> H <sub>V-SMOW</sub> | <sup>34</sup> S <sub>V-CDT</sub> |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| IAEA S-1 <sup>a</sup> |                                  |                                   |                                  | -0.30                            |
| EMA-P1 <sup>b</sup>   | -27.85 ± 0.12                    | +20.99 ± 0.72                     | -25.30 ± 5.10                    | -3.01 ± 0.54                     |

(a) IAEA international standard, (b) certified reference material

**Table 2.** Element contents of a certified reference material and a lab standard used for elemental analysis.

| Material (in%)             | C     | O     | H    | S     | N     |
|----------------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| EMA-P1 <sup>a</sup>        | 61.51 | 20.87 | 3.46 | 13.85 |       |
| Sulfanilamide <sup>b</sup> | 41.81 |       | 4.65 | 18.62 | 16.25 |

(a) certified reference material, (b) laboratory standard for elemental analyzer

다른 시간차로 동위원소질량분석기에 주입되었다. 작업용표준물질의 안정동위원소비와 시료의 안정 동위원소비로부터 δ<sup>34</sup>S값을 산정한다(식 (1)).

$$\delta^{34}\text{S} = \left( \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right) \times 1000 \quad (1)$$

여기서 R은 가벼운 동위원소에 대한 무거운 동위원소의 존재비로서 <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S를 의미한다.

### 2.3 원소함량 분석

Sulfanilamide의 무게를 측정한 후 Tin boat에 담아 밀봉한 뒤 원소분석기로 측정하였다. 원소분석기 내부의 열전도도검출기(TCD, thermal conductivity detector)는 sulfanilamide의 SO<sub>2</sub>에 감응하여 농도에 따라 전기적인 신호세기로 전환시킨다. 인증표준물질인 EMA-P1도 원소분석기로 측정하여 원소함량을 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 QCS (quality control sample) 선정

중간점검 표준물질을 선정하기 위해 국제원자력기구(IAEA)에서 제공하는 IAEA S-1 Ag<sub>2</sub>S (silver sulfide)를 시료량이 증가하는 순서로 15회 측정 후 공시료(blank)를 10회 측정하였다. 그 다음으로 MgSO<sub>4</sub> (magnesium sulfate)를 시료량이 증가하는 순서로 14회 측정한 후 공시료 17회를 측정하였다. 그 다음 연속으로 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (sodium sulfite) 16회와

공시료 15회, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sodium sulfate) 15회와 공시료 8회를 순차적으로 분석하였다. 그림 1은 측정순서에 따라 SO<sub>2</sub> (<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>+</sup>)의 피크높이를 보여준다(그림 1).

Ag<sub>2</sub>S, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 측정을 완료한 후 첫 번째 공시료의 신호세기는 각각 0.406 nA, 0.949 nA, 4.354 nA, 6.884 nA였다. 따라서 중간점검 표준물질을 선정하기 위하여 실시한 공시료에서도 여전히 m/z=64 (<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>+</sup>) 피크는 의미있는 값을 나타내는 것으로 예상된다. Ag<sub>2</sub>S, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 시료량과 신호세기(피크높이)에 대한 직선성(linearity)을 결정계수(R<sup>2</sup>)와 함께 그림 1에 도시하였다. Ag<sub>2</sub>S, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 측정순서로 비교하면, 회귀직선식의 결정계수(R<sup>2</sup>)가 감소하는 경향이 나타났다.

Studley *et al.* (2002)은 환경시료를 원소분석기와 연계된 동위원소질량분석기(EA-IRMS)로 분석하였고 연소 과정 중에 생성된 SO<sub>2</sub>가 순조롭게 방출되지 못하고 시료 표면 위에 흡착되거나 반응이 일어난다고 설명하였다. 특히, 반응 컬럼 안에서 잔류미네랄이 황을 흡착하여 연속분석에 영향을 주고 피크 꼬리 끌림(peak tailing)이나 피크 지체(peak retardation)가 메모리효과(memory effect)로 야기된다고 설명하였다. Grassineau (2006)는 SO<sub>2</sub> 피크가 대칭적이지 않거나 시료의 연소가 성공적이지 못하면 메모리효과가 일어날 수 있다고 하였다. 본 연구에서도 SO<sub>2</sub> 피크의 비대칭 및 꼬리 끌림 현상이 나타나는 것으로 보아 흡착이 일어나는 것으로 예측된다. 따라서 메모리효과가 발생할 수 있으므로 중간점검용 표준물질 없이 분석

물질(EMA-P1)을 연속하여 측정할 것을 제안한다.

3.2 황안정동위원소비값의 정확도와 정밀도

여러 시료량(시료무게)에 따라  $\delta^{34}\text{S}$ 값의 변동을 관찰하였고 그 측정값을 표 3에 요약하였다. 시료무게가 가장 큰 시료(85번 ~ 88번)의 평균  $\delta^{34}\text{S}$ 값은  $-46.137\%$ 이며, 시료무게가 가장 작은 시료(1번 ~ 4번)의 평균  $\delta^{34}\text{S}$ 값은  $-2.785\%$ 로 나타났다. 시료무게가 증가함에 따라  $\delta^{34}\text{S}$ 값은  $\delta^{13}\text{C}$ 값과  $\delta^{15}\text{N}$ 값과 다르게 한계점에 도달하면 급격히 낮아지는 경향을 보였다(Kim *et al.*, 2012, 2013). Sieper *et al.* (2006)은 EA-IRMS 장비를 이용하여  $\delta^2\text{H}$ 값,  $\delta^{13}\text{C}$ 값,  $\delta^{15}\text{N}$ 값,  $\delta^{34}\text{S}$ 값의 정밀도를 제시하였다. Sieper가 사용한 원소분석기(Vario EL III)와 동위원소질량분석기(IsoPrime)가 본 연구장비와 유사한 모델이며, 기기 분석 조건이 연소튜브( $\text{WO}_3$ )  $1150^\circ\text{C}$ , 환원튜브( $\text{Cu}$ )  $850^\circ\text{C}$ 로 동일한 조건이므로 Sieper가 제시한 황안정동위원소비값 정밀도  $0.3\%$ 과 비교하였다. 측정값이  $-3.01\%$ (인증값)  $\pm 0.54\%$ ( $1\sigma$ ) 범위에 들어오는 시료는 1번 ~ 26번으로 정밀도가  $0.139\%$ 로 산출되었다.

그림 2는 표 3의 시료를 황함량에 따라  $\delta^{34}\text{S}$ 값으로 도시하였다. 88개 시료를 연속하여 분석하였으므로 연속분석방법으로 기재하였고 측정된  $\delta^{34}\text{S}$ 값을

인증값  $-3.01\%$ 과 비교하였다(그림 2의 다이아몬드 표시). 황함량이  $21.883\ \mu\text{g} \sim 101.382\ \mu\text{g}$ 범위인 시료 1번 ~ 26번은  $-3.01\% \pm 0.54\%$ ( $1\sigma$ ) 범위 안에 나타났고, 황함량이  $21.883\ \mu\text{g} \sim 151.104\ \mu\text{g}$ 인 시료 1번 ~ 39번은  $-3.01\% \pm 1.08\%$ ( $2\sigma$ )범위 안에 포함되었다. 그러나  $\delta^{34}\text{S}$ 값이 신뢰할 수 있는 시료량 무게범위가  $\delta^{13}\text{C}$ 값과  $\delta^{15}\text{N}$ 값에 비해 상당히 좁았다(Kim *et al.*, 2012, 2013). Hansen *et al.* (2009)은 가장 높은 감도를 얻기 위해 peak center를 수행하였고 그 결과 안정도가 향상된다고 보고하였다. 본 연구에서도 측정의 안정성을 확보하기 위해 작업용표준물질인  $\text{SO}_2$ 의  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  ( $m/z=64$ )와  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  ( $m/z=66$ ) ion beam을 collector 중앙에 초점을 맞추도록 매 10개 시료마다 가속전압(accelerating voltage)을 교정하는 peak center를 수행하였다.

10개의 시료마다 peak center를 실시한 비연속분석방법의 결과, 황함량에 따른  $\delta^{34}\text{S}$ 값의 변동을 그림 2의 원형표시와 표 4에 나타내었다. peak center 후  $-3.01\% \pm 0.54\%$ ( $1\sigma$ )범위에 해당되는  $\delta^{34}\text{S}$ 값은 황함량이  $47.644\ \mu\text{g} \sim 246.669\ \mu\text{g}$ 범위였으며, 따라서 연속적으로 분석한 시료의 최대 황함량( $101.382\ \mu\text{g}$ )보다 2배 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다(그림 2).  $-3.01\% \pm 1.08\%$ ( $2\sigma$ )범위에 해당되는 황함량 역

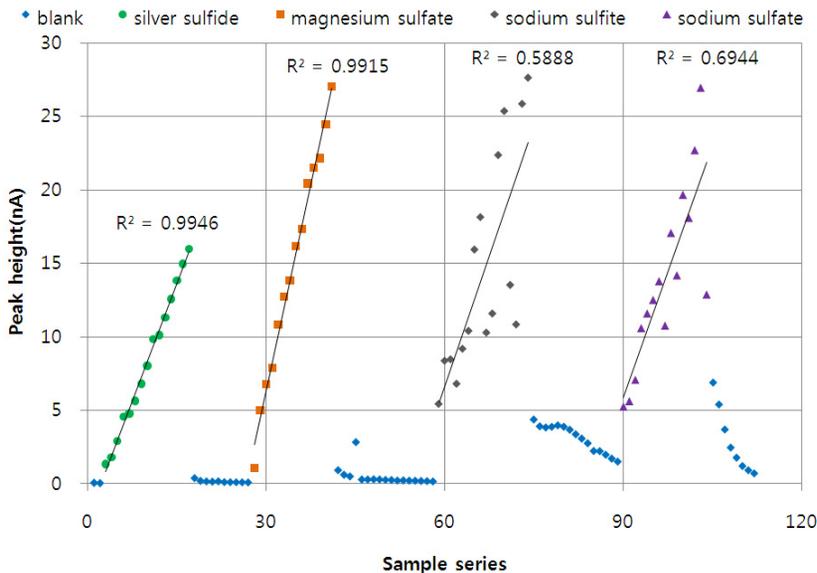


Fig. 1. Peak heights were measured successively in order of two blanks, fifteen samples of IAEA S-1, ten blanks, fourteen samples of  $\text{MgSO}_4$ , seventeen blanks, sixteen samples of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , fifteen blanks, fifteen samples of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and eight blanks.

**Table 3.**  $\delta^{34}\text{S}$ , standard deviation of  $\delta^{34}\text{S}$  and peak height ratio measured by the IRMS with different sulfur contents of EMA-P1(successive method)<sup>a</sup>.

| Sample number | Sample weight (mg) | Sulfur content <sup>b</sup> ( $\mu\text{g}$ ) | $\delta^{34}\text{S}$ (‰) | SD (‰)             | Peak height ratio <sup>c</sup> (%) |
|---------------|--------------------|---|---------------------------|--------------------|------------------------------------|
| 1             | 0.158              | 21.883  | -2.747                    | 0.139 <sup>d</sup> | 19.594                             |
| 2             | 0.176              | 24.376  | -2.774                    |                    | 24.353                             |
| 3             | 0.187              | 25.900  | -2.750                    |                    | 24.773                             |
| 4             | 0.188              | 26.038  | -2.867                    |                    | 25.381                             |
| 5             | 0.213              | 29.501  | -2.766                    |                    | 31.179                             |
| 6             | 0.233              | 32.271  | -2.877                    |                    | 34.528                             |
| 7             | 0.258              | 35.733  | -2.934                    |                    | 40.396                             |
| 8             | 0.261              | 36.149  | -2.941                    |                    | 39.775                             |
| 9             | 0.301              | 41.689  | -3.030                    |                    | 42.188                             |
| 10            | 0.354              | 49.029  | -3.013                    |                    | 52.687                             |
| 11            | 0.368              | 50.968  | -2.972                    |                    | 59.176                             |
| 12            | 0.392              | 54.292  | -2.956                    |                    | 59.360                             |
| 13            | 0.410              | 56.785  | -2.958                    |                    | 69.799                             |
| 14            | 0.435              | 60.248  | -3.068                    |                    | 68.716                             |
| 15            | 0.455              | 63.018  | -3.001                    |                    | 78.445                             |
| 16            | 0.475              | 65.788  | -2.985                    |                    | 73.069                             |
| 17            | 0.502              | 69.527  | -2.985                    |                    | 87.665                             |
| 18            | 0.505              | 69.943  | -2.899                    |                    | 83.669                             |
| 19            | 0.542              | 75.067  | -2.850                    |                    | 94.456                             |
| 20            | 0.561              | 77.699  | -2.757                    |                    | 92.430                             |
| 21            | 0.603              | 83.516  | -2.735                    |                    | 105.894                            |
| 22            | 0.604              | 83.654  | -2.775                    |                    | 108.697                            |
| 23            | 0.619              | 85.732  | -2.713                    |                    | 103.359                            |
| 24            | 0.632              | 87.532  | -2.766                    |                    | 104.255                            |
| 25            | 0.721              | 99.859  | -2.566                    |                    | 114.987                            |
| 26            | 0.732              | 101.382                                       | -2.546                    |                    | 133.128                            |
| 27            | 0.786              | 108.861                                       | -2.399                    |                    | 132.519                            |
| 28            | 0.792              | 109.692                                       | -2.392                    |                    | 135.129                            |
| 29            | 0.806              | 111.631                                       | -2.426                    |                    | 207.785                            |
| 30            | 0.836              | 115.786                                       | -2.376                    |                    | 122.936                            |
| 31            | 0.869              | 120.357                                       | -2.493                    |                    | 127.466                            |
| 32            | 0.884              | 122.434                                       | -2.131                    |                    | 140.271                            |
| 33            | 0.911              | 126.174                                       | -2.201                    |                    | 158.618                            |
| 34            | 0.932              | 129.082                                       | -2.298                    |                    | 159.854                            |
| 35            | 0.942              | 130.467                                       | -2.323                    |                    | 157.404                            |
| 36            | 0.973              | 134.761                                       | -2.251                    |                    | 164.053                            |
| 37            | 1.033              | 143.071                                       | -2.235                    |                    | 188.676                            |
| 38            | 1.082              | 149.857                                       | -2.130                    |                    | 163.105                            |
| 39            | 1.091              | 151.104                                       | -1.950                    |                    | 173.139                            |
| 40            | 1.093              | 151.381                                       | -1.920                    |                    | 172.156                            |
| 41            | 1.103              | 152.766                                       | -1.776                    |                    | 191.421                            |
| 42            | 1.136              | 157.336                                       | -1.810                    |                    | 192.752                            |
| 43            | 1.140              | 157.890                                       | -1.810                    |                    | 193.216                            |
| 44            | 1.148              | 158.998                                       | -1.826                    |                    | 197.824                            |
| 45            | 1.237              | 171.325                                       | -1.643                    |                    | 228.187                            |
| 46            | 1.247              | 172.710                                       | -1.588                    |                    | 213.922                            |

| Sample number | Sample weight (mg) | Sulfur content <sup>b</sup> (μg) | $\delta^{34}\text{S}$ (‰) | SD (‰) | Peak height ratio <sup>c</sup> (%) |
|---------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------|--------|------------------------------------|
| 47            | 1.268              | 175.618                          | -1.611                    |        | 204.677                            |
| 48            | 1.271              | 176.034                          | -1.567                    |        | 219.861                            |
| 49            | 1.308              | 181.158                          | -1.492                    |        | 239.550                            |
| 50            | 1.311              | 181.574                          | -1.560                    |        | 226.913                            |
| 51            | 1.329              | 184.067                          | -1.485                    |        | 224.207                            |
| 52            | 1.362              | 188.637                          | -1.487                    |        | 225.235                            |
| 53            | 1.427              | 197.640                          | -1.433                    |        | 251.601                            |
| 54            | 1.445              | 200.133                          | -1.484                    |        | 255.333                            |
| 55            | 1.479              | 204.842                          | -1.496                    |        | 246.842                            |
| 56            | 1.486              | 205.811                          | -1.420                    |        | 250.648                            |
| 57            | 1.735              | 240.298                          | -1.294                    |        | 264.453                            |
| 58            | 1.743              | 241.406                          | -1.249                    |        | 289.611                            |
| 59            | 1.778              | 246.253                          | -1.231                    |        | 309.434                            |
| 60            | 1.785              | 247.223                          | -1.230                    |        | 304.934                            |
| 61            | 1.915              | 265.228                          | -1.153                    |        | 323.635                            |
| 62            | 1.935              | 267.998                          | -1.162                    |        | 316.772                            |
| 63            | 1.956              | 270.906                          | -1.186                    |        | 334.412                            |
| 64            | 1.964              | 272.014                          | -1.055                    |        | 354.000                            |
| 65            | 2.117              | 293.205                          | -0.989                    |        | 339.677                            |
| 66            | 2.146              | 297.221                          | -0.952                    |        | 365.621                            |
| 67            | 2.155              | 298.468                          | -0.933                    |        | 377.711                            |
| 68            | 2.188              | 303.038                          | -0.860                    |        | 359.280                            |
| 69            | 2.310              | 319.935                          | -0.951                    |        | 359.357                            |
| 70            | 2.338              | 323.813                          | -0.855                    |        | 404.492                            |
| 71            | 2.342              | 324.367                          | -0.779                    |        | 373.558                            |
| 72            | 2.391              | 331.154                          | -0.609                    |        | 389.842                            |
| 73            | 2.537              | 351.375                          | -2.514                    |        | 399.944                            |
| 74            | 2.559              | 354.422                          | -6.363                    |        | 412.622                            |
| 75            | 2.574              | 356.499                          | -10.147                   |        | 419.829                            |
| 76            | 2.588              | 358.438                          | -12.930                   |        | 424.779                            |
| 77            | 2.748              | 380.598                          | -24.123                   |        | 448.363                            |
| 78            | 2.753              | 381.291                          | -21.069                   |        | 438.406                            |
| 79            | 2.756              | 381.706                          | -26.664                   |        | 454.294                            |
| 80            | 2.758              | 381.983                          | -25.199                   |        | 449.792                            |
| 81            | 2.934              | 406.359                          | -35.570                   |        | 483.441                            |
| 82            | 2.940              | 407.190                          | -33.636                   |        | 473.493                            |
| 83            | 2.941              | 407.329                          | -35.507                   |        | 476.879                            |
| 84            | 2.996              | 414.946                          | -39.475                   |        | 487.737                            |
| 85            | 3.125              | 432.813                          | -46.899                   |        | 512.782                            |
| 86            | 3.153              | 436.691                          | -46.889                   |        | 504.695                            |
| 87            | 3.167              | 438.630                          | -44.367                   |        | 502.031                            |
| 88            | 3.176              | 439.876                          | -46.393                   |        | 507.323                            |

(a) 88 samples measured by EA-IRMS successively (b) Sulfur content was obtained from sample weight reflected on the sulfur content 13.85%(Table 2) (c) Peak height ratio was calculated by the  $\text{SO}_2(^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+)$  peak height of sample to working standard (d) Standard deviation within  $-3.01\text{‰} \pm 0.54\text{‰}(1\sigma)$

시 27.839 μg ~ 314.811 μg로 연속분석방법의 최대 황함량(151.104 μg)보다 2배 이상 증가하였다. 또한

$-3.01\text{‰} \pm 0.54\text{‰}(1\sigma)$  범위의 황함량 시료들(47.644 μg ~ 246.669 μg)의 표준편차는 0.188‰로 Sieper *et*

al. (2006)이 보고한 정밀도 0.3‰보다 낮은 수치였다(표 4).

그림 3은 EMA-P1의 시료량이 증가하는 순서로 측정된 황안정동위원소비값을 보여주며  $\delta^{34}\text{S}$ 값 범위를 -50‰ ~ 0‰로 확장하였다. 그림에서 다이아몬드 표시는 시료를 연속적으로 분석하여 측정한 값(연속분석방법)이며, 원형 표시는 10개의 시료를 측

정한 후 peak center를 실시하면서 측정한 값(비연속분석방법)이다. 연속하여 88개 시료를 측정한 분석방법과 매 10개의 시료마다 가속전압을 교정한 후 측정한 분석방법 모두에서 황함량이 약 350  $\mu\text{g}$  이상에서는  $\delta^{34}\text{S}$ 값이 급격히 감소되는 것을 관찰할 수 있었다(그림 3).

Yun et al. (2004)은 시료량이 많을수록 완전연소

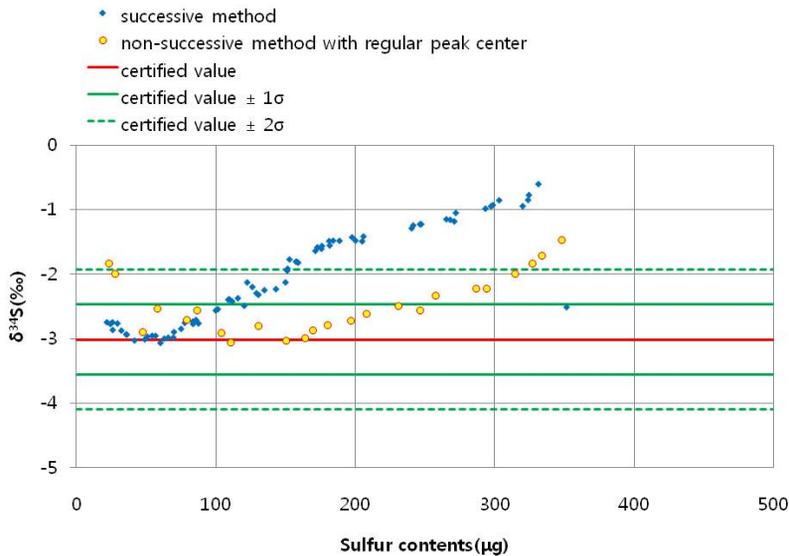


Fig. 2. Comparison of  $\delta^{34}\text{S}$  values measured under different sulfur contents of EMA-P1 with the certified value.

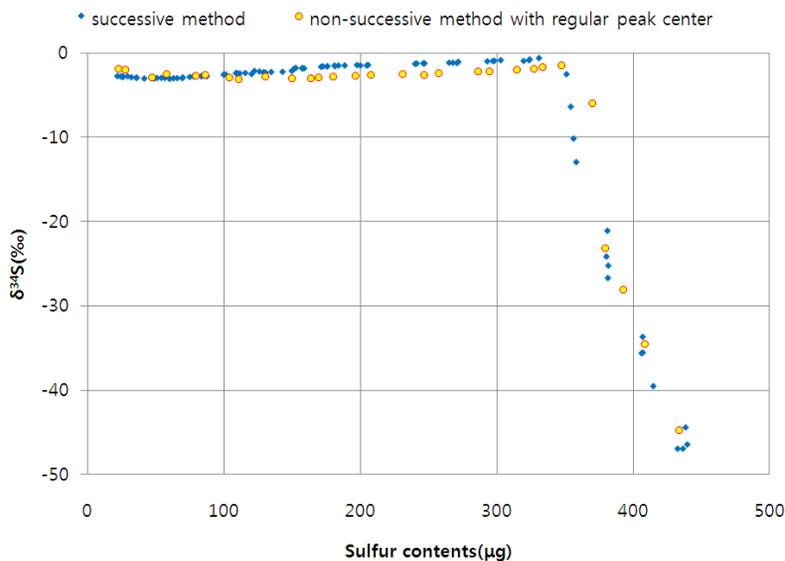


Fig. 3. Sulfur isotopic composition under the range of 0‰ to -50‰ of samples measured successively and samples measured after calibrating ion beams for focusing collector.

**Table 4.**  $\delta^{34}\text{S}$  measured after calibrating ion beams,  $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  ( $m/z=64$ ) and  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$  ( $m/z=66$ ), standard deviation and peak height ratio measured by the IRMS with different sulfur contents of EMA-P1 (non successive method)<sup>a</sup>.

| Sample number | Sample weight(mg) | Sulfur content <sup>b</sup><br>( $\mu\text{g}$ ) | $\delta^{34}\text{S}$ (‰) | SD(‰)              | Peak height ratio <sup>c</sup> (%) |
|---------------|-------------------|--|---------------------------|--------------------|------------------------------------|
| 1             | 0.166             | 22.991   | -1.833                    |                    | 57.107                             |
| 2             | 0.201             | 27.839   | -1.994                    |                    | 13.290                             |
| 3             | 0.344             | 47.644   | -2.891                    | 0.188 <sup>d</sup> | 25.027                             |
| 4             | 0.419             | 58.032   | -2.535                    |                    | 35.634                             |
| 5             | 0.572             | 79.222   | -2.707                    |                    | 59.469                             |
| 6             | 0.625             | 86.563   | -2.564                    |                    | 14.594                             |
| 7             | 0.750             | 103.875  | -2.910                    |                    | 70.881                             |
| 8             | 0.800             | 110.800  | -3.058                    |                    | 88.547                             |
| 9             | 0.942             | 130.467  | -2.797                    |                    | 179.015                            |
| 10            | 1.084             | 150.134  | -3.029                    |                    | 138.868                            |
| 11            | 1.183             | 163.846  | -2.990                    |                    | 188.652                            |
| 12            | 1.223             | 169.386  | -2.863                    |                    | 184.135                            |
| 13            | 1.300             | 180.050  | -2.783                    |                    | 182.674                            |
| 14            | 1.419             | 196.532  | -2.723                    |                    | 201.170                            |
| 15            | 1.502             | 208.027  | -2.612                    |                    | 240.579                            |
| 16            | 1.669             | 231.157  | -2.485                    |                    | 258.153                            |
| 17            | 1.781             | 246.669  | -2.558                    |                    | 264.785                            |
| 18            | 1.861             | 257.749  | -2.336                    |                    | 274.786                            |
| 19            | 2.070             | 286.695  | -2.225                    |                    | 341.320                            |
| 20            | 2.126             | 294.451  | -2.229                    |                    | 352.539                            |
| 21            | 2.273             | 314.811  | -1.993                    |                    | 326.084                            |
| 22            | 2.362             | 327.137  | -1.839                    |                    | 383.223                            |
| 23            | 2.408             | 333.508  | -1.708                    |                    | 395.402                            |
| 24            | 2.511             | 347.774  | -1.465                    |                    | 400.560                            |
| 25            | 2.672             | 370.072  | -5.978                    |                    | 401.864                            |
| 26            | 2.742             | 379.767  | -23.198                   |                    | 463.390                            |
| 27            | 2.838             | 393.063  | -28.064                   |                    | 477.338                            |
| 28            | 2.949             | 408.437  | -34.540                   |                    | 453.934                            |
| 29            | 3.132             | 433.782  | -44.710                   |                    | 517.317                            |

(a)  $\delta^{34}\text{S}$  values measured after calibrating ion beams for focusing collector (b) Sulfur content was obtained from sample weight reflected on the sulfur content 13.85%(Table 2) (c) Peak height ratio was calculated by the  $\text{SO}_2(^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+)$  peak height of sample to working standard (d) Standard deviation within  $-3.01\text{‰} \pm 0.54\text{‰}(1\sigma)$

가 어려우며, 분석시료의 C/S 비가 클수록  $\text{O}_2$ 소모에 대한 탄소-황의 경쟁관계로 동위원소 분별(isotope fractionation)이 가속화된다고 보고하였다. Hansen *et al.* (2009)은 황을 포함한 시료는 서로 다른 산화수에 기인하여  $\text{SO}_2$  전환이 불안정하다고 보고하였다. 또한, Kelly *et al.* (2002)은  $\text{SO}_2$ 가 표면과 반응하거나 끈끈한 성질(점성)을 가지고 있어 질량 분석기에서 분별이 일어날 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서도 과량의 시료에서는  $\text{SO}_2$  가스의 생성

이 불안정하여 질량분석기에서 분별이 발생하는 것으로 예상된다.

### 3.3 황함량의 정확도

원소분석기에서 생성된  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  가스는 원소분석기 내부의 흡착컬럼(adsorption column)을 지나간다.  $\text{N}_2$ 는 흡착컬럼에서 흡착되지 않고 동위원소질량분석기로 이동한다.  $\text{CO}_2$ 는 흡착되어 90℃까지 컬럼의 온도를 높인 후 130초 동안 탈착시

킨다. SO<sub>2</sub>도 흡착되기 때문에 220°C 까지 컬럼의 온도를 높이고 150초 동안 탈착시켜 이동한다. 그리고 운반가스인 He에 의해 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>가 순차적으로 동위원소질량분석기(IRMS)로 주입된다. 본 연구에서 원소분석기를 활용한 황함량은 88개의 EMA-P1시료(표 3)를 연속하여 분석하거나 매 10개의 EMA-P1 시료(표 4)마다 peak center를 실시한 경우 모두에서 인증된 황함량(13.85%)에 비해 과대하게 나타났다.

따라서, 원소분석기의 정확성을 확보하기 위해 흡착컬럼에서 SO<sub>2</sub> 가스를 50초 동안만 탈착되도록 시간을 줄였다. 분석시료인 EMA-P1을 50초 동안 탈착시켜 산출된 황함량을 인증값 13.85%와 비교하였다(그림 4). 탈착시간이 50초인 경우 150초와 다르게 과대평가는 일어나지 않았다. 즉, 황함량이 72.436 µg ~ 399.157 µg 범위에서 13.85%(인증값) ± 0.56%로 나타났다(그림 4). 그러나 탈착시간이 50초의 경우는 반대로 δ<sup>34</sup>S값이 인증된 값보다 높게 나타나 황안정동위원소비가 정확하지 않았다.

본 연구는 동시에 황안정동위원소비의 정확도·정밀도와 황함량의 정확도 분석을 만족시키는 기기조건을 제시하기 어려웠다. SO<sub>2</sub> 가스가 표면에서 흡착하는 성질이 강하므로 정확성 있는 δ<sup>34</sup>S값에는 충분

한 탈착시간이 필요한 것으로 판단된다.

### 3.4 작업용표준물질에 대한 시료의 황안정동위원소 SO<sub>2</sub> (<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>+</sup>)의 피크높이비

δ<sup>34</sup>S값의 신뢰범위를 신호세기로 설정하기 위해 표 4의 시료와 작업용 표준물질의 황안정동위원소 SO<sub>2</sub> (<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sup>+</sup>) 피크높이를 그림으로 도식화하였다(그림 5). 그림 5에서 δ<sup>34</sup>S값이 (인증값 ± 2σ) 범위에 존재하는 시료 2번 ~ 21번은 피크높이가 0.672 nA ~ 17.030 nA 이며, δ<sup>34</sup>S값이 (인증값 ± 1σ) 범위에 존재하는 시료 3번 ~ 17번은 피크높이가 1.335 nA ~ 14.402 nA로 나타났다. 작업용표준물질의 평균 피크높이는 5.074 nA이다. 그러나 Kim이 제시 하였던 작업용표준물질인 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 피크높이는 일정한데 반해 본 연구에서 보여주는 작업용표준물질인 SO<sub>2</sub>는 상대적으로 피크높이가 일정하지 않았다 (Kim *et al.*, 2012, 2013). 작업용표준물질에 대한 시료의 피크높이비는 각각 13.290%(시료 2번), 25.027%(시료 3번), 264.785%(시료 17번), 326.084%(시료 21번)로 산출되었다. 따라서 측정 δ<sup>34</sup>S값이 (인증값 ± 1σ)범위가 되는 크로마토그래프 피크높이비(%)는 25.027% ~ 264.785% 범위이므로 황함량이 47.644 µg ~ 246.669 µg 범위가 되도록 분석물질의 시료량

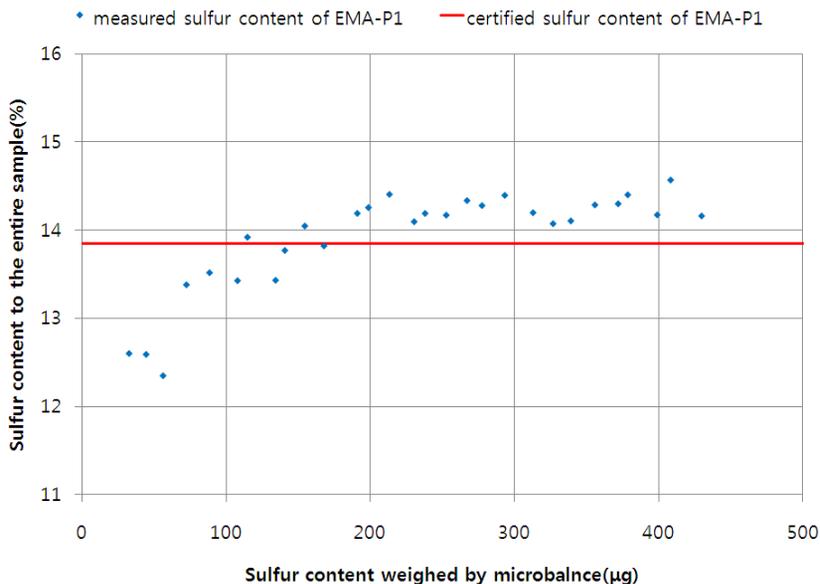


Fig. 4. Sulfur contents measured by the elemental analyzer that adsorption column was set at 220°C for 150 seconds in order to desorb SO<sub>2</sub>.

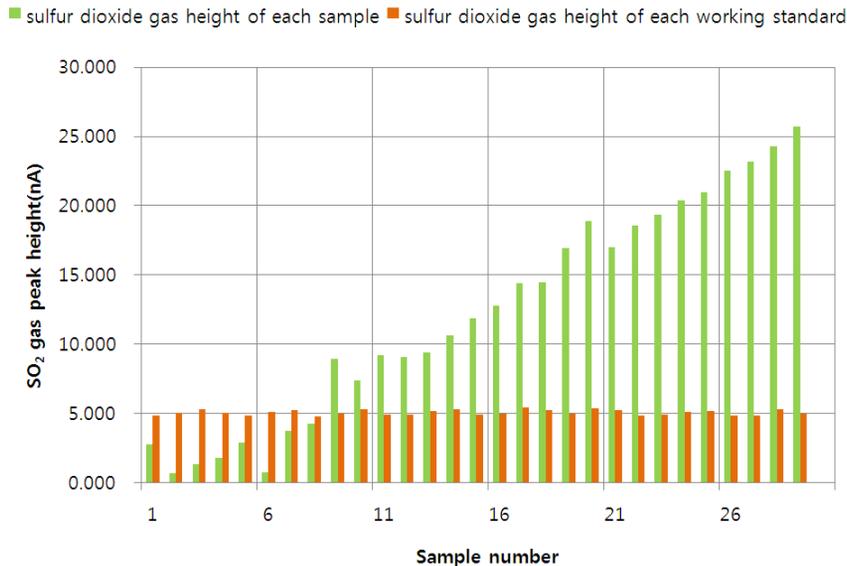


Fig. 5. Peak height( $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ ) of each sample and working standard.

을 조절할 것을 제안한다(표 4).

#### 4. 결론

동위원소질량분석기(IRMS)로 측정한  $\delta^{34}\text{S}$ 값이 높은 정확도와 정밀도를 나타내는 최적의 시료 사용량을 제안하고자 본 연구를 수행하였다. 신뢰할 수 있는 결과값을 산출하기 위해 고려해야 할 인자로는 황안정동위원소비의 정확도, 정밀도,  $\text{SO}_2$  ( $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ )의 피크높이(또는 작업용 표준물질에 대한 시료의 피크높이비) 등이 있다.

황안정동위원소비값은 연속분석방법과 peak center작업을 수행한 비연속분석방법으로 비교하였다.  $\delta^{34}\text{S}$ 값의 (인증값  $\pm 1\sigma$ ) 범위에서 시료를 연속으로 분석한 경우 정밀도가 0.139‰로 기록되었으며, 매 10개의 시료마다 peak center를 실시한 비연속적 분석에서는 그 값이 0.188‰로 기록되어 모두 비슷한 정밀도를 보여주었다. 그러나  $\delta^{34}\text{S}$ 값의 정확도는 두 방법에서 차이를 보였다. 연속분석의 경우  $\delta^{34}\text{S}$ 값이 (인증값  $\pm 1\sigma$ ) 범위에 해당되는 시료량은 21.883  $\mu\text{g}$  ~ 151.104  $\mu\text{g}$ 인데 반해, 비연속적으로 분석한 경우 시료량은 47.644  $\mu\text{g}$  ~ 246.669  $\mu\text{g}$ 로서 더 넓은 시료량 범위에서 신뢰성 있는  $\delta^{34}\text{S}$ 값을 얻을 수 있었다. 이에 ion beam의 감도를 높게 유지시키기 위하여 분석중에 주기적으로 peak center를 수행할 것을 제

안한다.

황 함량이 약 350  $\mu\text{g}$  이상에서는 연속분석방법과 비연속분석방법 모두에서 급격한 분별 현상이 일어났다. 이는 주어진 분석 조건에서 과량의 시료가  $\text{SO}_2$ 로 전환되기 어렵기 때문으로 예상된다. 이에, Yanagisawa and Sakal (1983)는 분석시료에  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 를 적절히 혼합하여 안정한  $\text{SO}_2$  가스를 생성시키는 방법을 제시하였다.  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 를 혼합시켜 과량의 시료에서도  $\delta^{34}\text{S}$ 값이 일정하게 유지되고 메모리효과가 감소되는지를 확인하기 위한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

#### REFERENCES

- Barros, G.V., Martinelli, L.A., Novais, T.M.O., Ometto, J.P.H.B. and Zuppi, G.M., 2010, Stable isotopes of bulk organic matter to trace carbon and nitrogen dynamics in an estuarine ecosystem in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Science of the Total Environment*, 408, 2226-2232.
- Fry, B., 2007, Coupled N, C and S stable isotope measurement using a dual column gas chromatography system. *Rapid Communications in mass spectrometry*, 21, 750-756.
- Fry, B., Silva, S.R., Kendall, C. and Anderson, R.K., 2002, Oxygen isotope corrections for online  $\delta^{34}\text{S}$  analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16,

- 854-858.
- Glesemann, A., Jäger, H.-J., Norman, A.L., Krouse, H.R. and Brand, W.A., 1994, On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 66, 2816-2819.
- Grassineau, N.V., 2006, High-precision EA-IRMS analysis of S and C isotopes in geological materials. *Applied Geochemistry*, 21, 756-765.
- Hansen, T., Burmeister, A. and Sommer, U., 2009, Simultaneous  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{34}\text{S}$  measurements of low biomass samples using a technically advanced high sensitivity elemental analyzer connected to an isotope ratio mass spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 3387-3393.
- Itoh, M., Takemoto, Y., Makabe, A., Yoshimizu, C., Kuhzu, A., Ohte, N., Tumurskh, D., Tayasu, I., Yoshida, N. and Nagata, T., 2011, Evaluation of wastewater nitrogen transformation in a natural wetland (Ulaanbaatar, Mongolia) using dual-isotope analysis of nitrate. *Science of the Total Environment*, 409, 1530-1538.
- Kelly, S.D., Scotter, M.J., Macarthur, R., Castle, L. and Dennis, M.J., 2002, Survey of stable sulfur isotope ratios ( $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) of sulfite and sulfate in foods. *Food Additives and Contaminants*, 19, 1003-1009.
- Kim, B.-K., Hwang, J.-Y., Lee, S.-U., Kim, M.-S. and Lee, W.-S., 2013, The study on accuracy and precision of nitrogen isotope measurement using elemental analyzer-isotope ratio mass spectrometer (EA-IRMS). *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 16, 26-34 (in Korean with English abstract).
- Kim, B.-K., Nam, Y.-J., Lee, W.-S., Han, J.-S. and Hwang, J.-Y., 2012, The study on accuracy and precision of carbon isotope using elemental analyzer-isotope ratio mass spectrometer (EA-IRMS). *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 15, 245-255 (in Korean with English abstract).
- Micić, V., Krüge, M.A., Köster, J. and Hofmann, T., 2011, Natural, anthropogenic and fossil organic matter in river sediments and suspended particulate matter: A multi-molecular marker approach. *Science of the Total Environment*, 409, 905-919.
- Peterson, B.J. and Howarth, R.W., 1987, Sulfur, carbon, and nitrogen isotopes used to trace organic matter flow in the salt-marsh estuaries of Sapelo Island, Georgia. *Limnology and Oceanography*, 32, 1195-1213.
- Sieper, H.-P., Kupka, H.-J., Williams, T., Rossmann, A., Rummel, S., Tanz, N. and Schmidt, H.-L., 2006, A measuring system for the fast simultaneous isotope ratio and elemental analysis of carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur in food commodities and other biological material. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 20, 2521-2527.
- Studley, S.A., Ripley, E.M., Elswick, E.R., Dorais, M.J., Fong, J., Finkelstein, D. and Pratt, L.M., 2002, Analysis of sulfides in whole rock matrices by elemental analyzer continuous flow isotope ratio mass spectrometry. *Chemical geology*, 192, 141-148.
- Yanagisawa, F. and Sakal, H., 1983, Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements. *Analytical Chemistry*, 55, 985-987.
- Yun, M., Wadleigh, M.A. and Pye, A., 2004, Direct measurement of sulphur isotopic composition in lichens by continuous flow-isotope ratio mass spectrometry. *Chemical Geology*, 204, 369-376.

---

투 고 일 : 2013년 5월 27일

심 사 일 : 2013년 5월 28일

심사완료일 : 2013년 6월 28일