

## <Technical Report>

# 퀴리점 열분해장치와 전처리 자동화를 통한 다중 황 동위원소 분석

우동균<sup>1</sup> · 김낙규<sup>2</sup> · 심민섭<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>서울대학교 지구환경과학부

<sup>2</sup>한국원자력연구원 처분성능실증연구부

## Analysis of multiple sulfur isotopes using a Curie-point Pyrolyzer and an automated sample preparation system

Dong Kyun Woo<sup>1</sup> · Nak Kyu Kim<sup>2</sup> · Min Sub Sim<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea*

<sup>2</sup>*Disposal Performance Demonstration Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Republic of Korea*

### 요약

황화물(-II)에서 황산염(VI)에 이르는 다양한 산화상태로 황은 지질 및 생물 반응에 폭넓게 참여하며, 이 과정에서 발생하는 황 동위원소 분별작용은 과거와 현재의 황 순환 이해에 효과적인 도구로 이용된다. 황의 네 안정 동위원소(<sup>32</sup>S, <sup>33</sup>S, <sup>34</sup>S, <sup>36</sup>S)를 모두 분석하기 위해서는 황 시료를 육불화황(SF<sub>6</sub>)으로 변환하는 과정이 요구되는데, 불화설비 제작과 운영이 까다롭고 시료 처리에 다소 긴 시간이 요구되어 국내에서는 아직까지 관련 분석 사례가 보고되지 않았다. 이번 연구에서는 서울대학교 지구환경과학부에서 운영 중인 고감도 동위원소비율 질량분석기, 퀴리점 열분해장치, 그리고 자체 제작한 육불화황 처리설비를 이용해 다중 황 동위원소 분석을 진행하였다. 황화은(Ag<sub>2</sub>S)으로 준비된 시료의 불화과정에는 유독한 불소(F<sub>2</sub>) 가스 대신 비교적 안전한 고체인 삼불화코발트(CoF<sub>3</sub>)를 이용하였으며 자동화된 시료 전처리 설비를 통해 정제된 후 동위원소 분석에 이용되었다. 육불화황 형성율은 전통적인 불화방법에 비해 비교적 낮은 편이지만 표준물질 분석결과는 보고된 값들과 오차 범위 내에서 일치하였고,  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ 와  $\Delta^{36}\text{S}$ 의 분석 재현성(2 $\sigma$ )은 각각 0.33%, 0.022%과 0.24%로서 다중 황 동위원소 연구에 충분한 수준을 보였다. 다만, 육불화황의 양이 1  $\mu\text{mol}$  보다 적은 경우  $\Delta^{36}\text{S}$  분석의 정확도가 떨어지는 현상이 일부 확인되었다. 다중 황 동위원소 분석이 국내에서 가능해짐에 따라,  $\Delta^{33}\text{S}$ 와  $\Delta^{36}\text{S}$ 가 수 퍼 밀에 이르는 비질량중속 분별작용은 물론 다중 황 동위원소 비율의 미세한 변화를 이용한 연구도 활발해질 것으로 기대된다.

**주요어:** 다중 황 동위원소, 불화반응, 퀴리점 열분해장치, 고감도 동위원소비율 질량분석기

**ABSTRACT:** Sulfur is a versatile element with various redox states, which makes it a key component in both geological and biological worlds. Geobiological reactions involving sulfur often lead to isotope fractionation of its four isotopes, making their relative abundance as a major clue to understand the past and the current sulfur cycle. With the advent of a high-resolution isotope ratio mass spectrometer (IRMS), analyzing all four isotopes of sulfur became possible using SF<sub>6</sub> as a sample gas. However, such method has never been conducted in South Korea due to its complexity and hazardousness. Here, we show an instant synthesis and analysis of SF<sub>6</sub> using a Curie-point Pyrolyzer and an IRMS MAT 253 Plus installed in the School of Earth and Environmental Sciences at Seoul National University. CoF<sub>3</sub>, which is less hazardous than F<sub>2</sub>, was used as a fluorinating agent. In addition, an automated gas line for purifying SF<sub>6</sub> was constructed and connected between the pyrolyzer and MAT 253 Plus. While the SF<sub>6</sub> yield rate is relatively lower than that of the traditional method, our analysis with IAEA standards shows sufficient

\*Corresponding author: +82-2-880-6632, E-mail: [mssim@snu.ac.kr](mailto:mssim@snu.ac.kr)

reproducibility ( $2\sigma$ ) of 0.33‰, 0.022‰, and 0.24‰ for  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ , and  $\Delta^{36}\text{S}$ , respectively. Our results also agree well with other reported values obtained from similar  $\text{SF}_6$  methods within errors, but measuring  $\text{SF}_6$  below  $1 \mu\text{mol}$  generally decreases the accuracy of the results. Overall, our new  $\text{SF}_6$  analysis methodology can allow in-depth analysis in South Korea not only on the deviations of sulfur isotope ratios from their mass-dependent relationships by a few permil, but also on subtle variations in the minor sulfur isotope ratios.

**Key words:** multiple sulfur isotopes, fluorination reaction, Curie-point Pyrolyzer, IRMS

## 1. 서론

황은 넓은 범위의 산화상태(-II~VI)를 지니며 이를 기반으로 하는 산화환원 반응은 지구물질 순환에 중요한 역할을 담당한다. 황의 안정 동위원소는  $^{32}\text{S}$  (95%),  $^{33}\text{S}$  (0.75%),  $^{34}\text{S}$  (4.2%)와  $^{36}\text{S}$  (0.017%)의 네 가지가 있으며 황을 포함하고 있는 물질의 동위원소 비율은 다양한 반응을 통해 변화하기 때문에 황 동위원소 비율을 분석하고 추적함으로써 황의 생지구화학적 거동에 대한 정보를 얻을 수 있다. 황 안정 동위원소 연구는 1950년대부터 미생물 대사작용을 비롯한 다양한 화학반응을 대상으로  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  동위원소 분별작용이 중심이 되어 진행되어 왔다. 하지만 2000년대 초에 시생누대의 퇴적암에서 질량중속 분별작용과는 크게 벗어나는 비질량중속 다중 황 동위원소 분별작용이 보고된 이후(Farquhar *et al.*, 2000), 미량으로 분포하는  $^{33}\text{S}$ 와  $^{36}\text{S}$ 에 대한 연구 또한 많은 관심을 끌게 되었으며 특히 시생누대의 황 순환에 대한 연구가 활발하게 이루어졌다(Mojzsis *et al.*, 2003; Ono *et al.*, 2003; Savarino *et al.*, 2003). 최근에는 분석방법의 정밀도가 높아짐에 따라 황산염 환원세균이 남기는 미세한 미량 황 질량중속 분별작용도 추적하는 연구 등(Aoyama and Ueno, 2018) 그 응용범위가 확대되고 있다.

지질 및 환경시료의 황 동위원소 분석법은 시료의 특성에 따른 다양한 전처리 방법과 정밀한 질량 분석기의 개발을 통해 꾸준히 발전해 왔다. 황 동위원소 연구는 전통적으로 기체시료를 분석하는 질량 분석기(gas-source IRMS)를 이용해왔으며, 일반적으로 시료를 이산화황( $\text{SO}_2$ ) 또는 육불화황( $\text{SF}_6$ )과 같은 기체 형태로 변환시키는 전처리 과정이 요구된다. 이산화황으로의 변환과 동위원소 분석은 상용화된 장비의 보급으로 인해 황 동위원소 연구에 광범위하게 이용되고 있으며,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 를 0.2‰ 수준의 정

확도로 측정할 수 있다(Rees *et al.*, 1978). 하지만, 이산화황 내 산소 동위원소의 영향을 보정하는 과정 때문에 미량 동위원소인  $^{33}\text{S}$ 와  $^{36}\text{S}$ 의 정밀한 분석은 기대하기는 어렵다(Rees *et al.*, 1978). 반면에  $\text{SF}_6$ 를 구성하는 불소는 동위원소가 없기 때문에 다른 동위원소들의 간섭 없이 미량으로 존재하는  $^{33}\text{S}$ 와  $^{36}\text{S}$ 을 분석할 수 있다(Hulston and Thode, 1965). 이러한 장점에도 불구하고  $\text{SF}_6$ 를 만드는 과정에 소요되는 시간과 인력, 유독성 물질인 불소( $\text{F}_2$ )를 이용해야 되는 이유로  $\text{SF}_6$ 를 이용한 분석은 황 동위원소 연구에 특화되어 있는 소수의 실험실에서만 이용되고 있다.

최근에는  $\text{SF}_6$  형성을 위한 불화과정에 기체인 불소가 아닌 비교적 더 안전한 고체인 삼불화코발트( $\text{CoF}_3$ )를 이용하는 방법이 보고 되었는데, 일반적으로 시료를  $300^\circ\text{C}$ 에서 3시간 이상 가열하는  $\text{F}_2$ 를 이용한 전처리와는 달리 큐리점 열분해장치(Curie-point pyrolyzer)를 이용함으로써 불화과정에 요구되는 시간을 수 초 수준으로 크게 단축시켰다(Ueno *et al.*, 2015).  $\text{CoF}_3$ 는 이전부터  $\text{F}_2$ 를 대체할 수 있는 불화 물질로 주목을 받아왔으며, 지구화학적 연구로는 물(Baker *et al.*, 2002; Barkan and Luz, 2005)과 이산화 규소(Menicucci *et al.*, 2013)의 산소 동위원소를 측정하기 위해 이용된 사례가 있다. Ueno *et al.* (2015)는  $\text{CoF}_3$ 를 이용하여 황화은( $\text{Ag}_2\text{S}$ )을  $\text{SF}_6$ 로 변환시켰고 이때 반응식은 이론적으로 아래와 같다.



열분해장치는 주로 유기물 분석을 위해 개발되었으며 전통적으로는 기체크로마토그래피 질량분석기(Gas chromatography mass spectrometry)에 연결하여 이용되어 왔다(Oguri *et al.*, 2013). 열분해장치의 기본 원리는 유도가열(induction heating)과 비슷하며, 철이나 니켈 등 다양한 비율의 합금으로 만

들어진 파이로포일(Pyrofoil, Japan Analytical Industry, Tokyo, Japan)에 포장된 시료는 전기장으로 유도된 자기장에 의해 자극의 방향이 빠르게 변화하면서 파이로포일의 큐리 온도에 도달하게 된다(Oguri *et al.*, 2013). 반응 온도는 파이로포일의 재질에 의해 결정되며 현재까지는 약 160°C부터 1040°C 사이에서 21가지의 파이로포일을 이용할 수 있다.

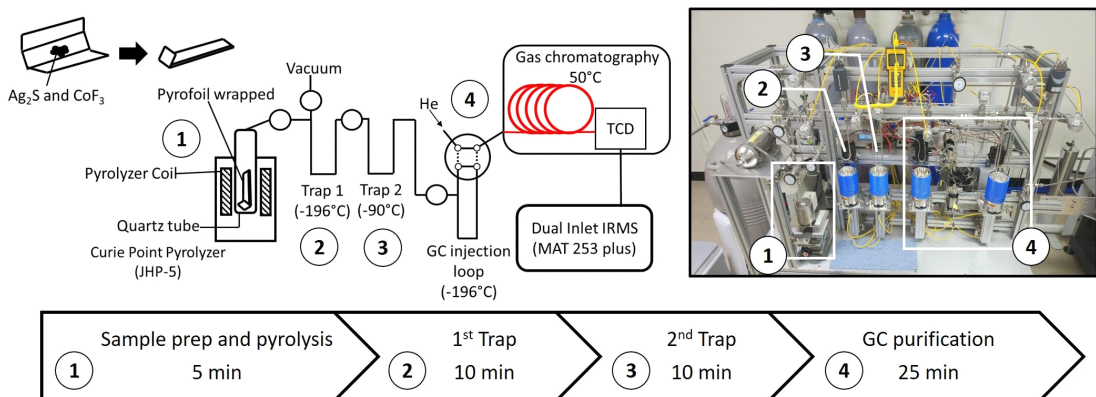
국내 황 동위원소 연구는 원소분석기(elemental analyzer)를 이용한 황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 황과 산소 동위원소 분석이 보고되었으며(Kim *et al.*, 2017), 최근에는 나노 몰 수준의 황 시료를 분석할 수 있는 다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)가 서울대학교 공동기기에 구축되어 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 형태인 황 시료의 <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S와 <sup>33</sup>S/<sup>32</sup>S를 높은 수준의 재현성으로 측정할 수 있게 되었다(Moon *et al.*, 2021). 하지만 SF<sub>6</sub> 기반의 분석과 비교하면 아직 <sup>33</sup>S/<sup>32</sup>S 결과에 다소 큰 오차를 보여 질량종속 분별작용(mass dependent fractionation) 간의 미세한 차이로 인한 변화를 확인하는데 한계가 있고, 아르곤(<sup>36</sup>Ar<sup>+</sup>)의 동중이온 간섭으로 <sup>36</sup>S는 MC-ICP-MS를 이용한 분석이 불가능 하다. 아직까지 국내에서는 SF<sub>6</sub>를 이용한 황 동위원소 분석사례는 없지만, 정밀한 다중 황 동위원소 분석에 대한 요구가 계속 높아지고 있는 상황으로, 본 연구에서는 서울대학교 지구환경과학부에 설치된 MAT 253 Plus IRMS를 기반으로 퀴리점 열분해장치로 형성된 SF<sub>6</sub>를 이용한 다중 황 동위원소 분석방법을 구축하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 열분해장치를 이용한 불화반응

불화반응은 JHP-5 퀴리점 열분해장치(Japan Analytical Industry, Tokyo, Japan)를 이용하여 진행되었다. 각 단계별 실험과정은 그림 1과 같다. 먼저 황 시료인 Ag<sub>2</sub>S를 590°C로 가열되는 파이로포일에 불화물질인 CoF<sub>3</sub> (99% Alfa Aeser)와 함께 감싸서 준비한다(Ueno *et al.*, 2015). 이때, SF<sub>6</sub> 형성은 고체 분말인 CoF<sub>3</sub>와 Ag<sub>2</sub>S의 접촉 면적에 의해서 결정되므로(Ueno *et al.*, 2015) 효과적인 불화과정을 위해 CoF<sub>3</sub>는 Ag<sub>2</sub>S 보다 10배 이상의 양으로 핀셋을 이용해 충분히 시료와 혼합하였다. CoF<sub>3</sub>는 높은 흡습성을 갖고 있으며 공기중에서 노출된 CoF<sub>3</sub>는 황토색에서 몇 분 후 갈색으로 변하며 불화 수소(HF)를 발생시킬 수 있으므로 진공 데시케이터에 보관하였고, 시료의 포장은 항온항습기를 이용하여 50%이하의 습도를 유지한 환경에서 보안경과 마스크를 착용한 실험자에 의해 2분 이내에 신속하게 이루어졌다. 준비된 시료는 ¼ 인치 외경의 석영관에 넣어 전처리 설비의 말단에 장착하고 진공상태를 만든 뒤, 시료가 들어가 있는 석영튜브 부분을 JHP-5에 장착하여 열분해를 5초 동안 진행하였다.

열분해를 통해 만들어진 SF<sub>6</sub>의 정화를 위해 극저온 트랩과 기체크로마토그래피(TCD Educational Model, SRI, Los Angeles, CA, USA)를 갖추고 있는 진공 전처리설비를 공압 밸브를 이용하여 제작하였으며



**Fig. 1.** Schematic diagram of the SF<sub>6</sub> synthesis process and purification line. Simple diagram at the bottom shows the amount of time required for each purification step. The picture on the right shows the actual SF<sub>6</sub> line built at SNU Geomicrobiology Lab. Numbers listed on the picture and the diagram represent the position of each compartment of the purification line.

(그림 1), 밸브 및 트랩 조작의 대부분은 LabVIEW 소프트웨어(National Instruments, Austin, TX, USA)를 통해 자동화하였다. 첫 번째 트랩은 액체질소(-196°C) 트랩이며 비응축성가스(예: 질소와 산소 등)를 제거하기 위해서 약 10분 동안 이용하였고 다음으로는 10분 동안 메탄올 저온 트랩(-90°C)을 통과시켜 SF<sub>6</sub>가 아닌 다른 응축성가스(예: 불화 수소)를 제거하였다. 잔류 SF<sub>6</sub>는 기체 크로마토그래피를 이용한 마지막 정화단계를 걸쳤으며, 불순물이 제거된 SF<sub>6</sub>를 CDG-500 진공압력계(Agilent)를 이용하여 압력을 측정하고 가스시료의 양을 계산하였다. 기체 크로마토그래피 단계에서는 4 m의 Porapak Q (1/8 OD, 80-100 mesh, Restek, Bellefonte, PA, USA)과 3미터의 Molecular Sieve 5A (1/8 OD, 80-100 mesh, Restek, Bellefonte, PA, USA) 컬럼이 사용되었으며, 두 컬럼의 온도는 50°C로 설정되었다. 운반기체로는 He (>99.999%)이 사용되었으며 유량은 25 mL/min로 유지하였다.

## 2.2 황 동위원소 분석

정화된 SF<sub>6</sub> 시료는 MAT253 Plus dual-inlet 질량 분석기의 샘플 벨로우 쪽에 주입되었으며 자체 표준물질로 삼은 고순도 SF<sub>6</sub> (>99.99%)를 표준 벨로우에 넣어 질량 127 (<sup>32</sup>SF<sub>5</sub><sup>+</sup>), 128 (<sup>33</sup>SF<sub>5</sub><sup>+</sup>), 129 (<sup>34</sup>SF<sub>5</sub><sup>+</sup>)와 131 (<sup>36</sup>SF<sub>5</sub><sup>+</sup>)의 신호를 교차 측정하였다. 측정된 황 동위원소 조성은 국제 표준물질인 Vienna-Canon Diablo Troilite (VCDT)를 기준으로 델타 표시법( $\delta$ -notation)을 적용해 보고하였다.

$$\delta^X S = 1000 \left[ \frac{(X S / ^{32}S)_{\text{sample}}}{(X S / ^{32}S)_{\text{VCDT}}} - 1 \right], X = 33, 34, \text{ or } 36$$

미량 다중 황 동위원소 표시법은 일반적으로  $\delta^{33}S$ 와  $\delta^{36}S$  값이 평균적인 질량 중속 분별작용 상관관계에서 벗어난 정도를 이용해  $\Delta^{33}S$ 와  $\Delta^{36}S$ 으로 표기하며, 이번 연구에서는 다음과 같은 식들로  $\Delta^{33}S$  그리고  $\Delta^{36}S$ 를 보고 하였다(Ueno *et al.*, 2015).

$$\Delta^{33}S = 1000 [\ln(1 + \delta^{33}S/1000) - 0.515 \ln(1 + \delta^{34}S/1000)]$$

$$\Delta^{36}S = 1000 [\ln(1 + \delta^{36}S/1000) - 1.90 \ln(1 + \delta^{34}S/1000)]$$

자체 표준물질의 황 동위원소 조성은 공인된 Ag<sub>2</sub>S 표준물질인 IAEA-S1의 보고된 값을( $\delta^{34}S = -0.3\%$ ,  $\Delta^{33}S = 0.094\%$ , and  $\Delta^{36}S = -0.7\%$ ; Geng *et al.*, 2019) 이용하여 측정했으며, 자체 표준물질을 이용한 분석의 정확도는 또 다른 Ag<sub>2</sub>S 표준물질인 IAEA-S2의 동위원소 조성을 자체 표준물질을 기준으로 평가하였다. 현재 IAEA-S2의 동위원소 조성은  $\delta^{34}S$ 에 대해서만 표준화가 이뤄져 있으며 ( $\delta^{34}S = -22.62\%$ ; Ding *et al.*, 2001),  $\Delta^{33}S$ 와  $\Delta^{36}S$ 는 앞선 개별 연구에서 보고된 값들과 비교하였다.

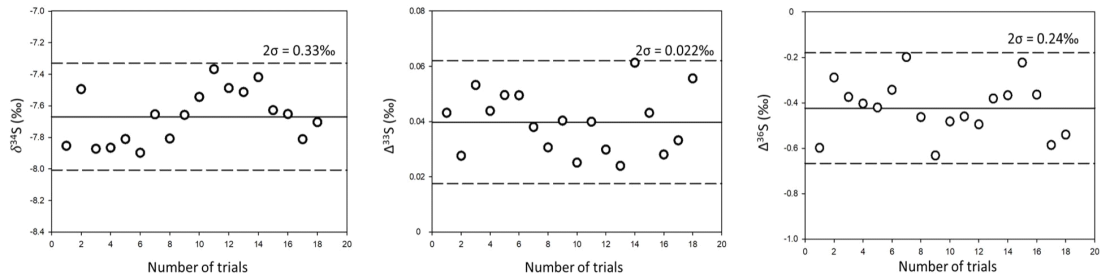
## 2.3 열분해 조건 최적화

Ueno *et al.* (2015)는 SF<sub>6</sub> 형성과 분석의 최적화를 위하여 열분해 온도와 반응시간에 따른 SF<sub>6</sub>의 형성과 동위원소 분석의 정확성과 재현성 변화를 확인하고, 온도는 590°C에서 수 초 동안 반응시키는 것이 가장 최적화된 분석 조건으로 보고하였다. 이번 연구에서는 효과적인 분석을 위해 반응시간을 5 초 이내로 유지하면서, 앞서 제안된 590°C가 본 실험 조건에서도 최적의 반응 온도에 해당하는지 44 5°C, 590°C, 670°C와 764°C의 총 네 가지 온도에서 IAEA-S1와 S2를 이용해 SF<sub>6</sub>의 형성과 분석 결과를 확인하였다. 또한, SF<sub>6</sub>의 양이 분석 결과에 미치는 영향을 시험하기 위해 시중에서 구입할 수 있는 Ag<sub>2</sub>S (99.9%, Alfa Aesar)로부터 형성된 0.2부터 1.4  $\mu\text{mol}$ 의 SF<sub>6</sub>를 이용해 분석을 수행하였다.

## 3. 실험 결과 및 토의

### 3.1 표준물질 분석

실험실 자체 표준물질의 다중 황 동위원소 조성은 공인된 표준물질인 IAEA-S1와 상호분석을 통해 측정되었다. IAEA-S1의  $\delta^{34}S$ ,  $\Delta^{33}S$ 와  $\Delta^{36}S$  값은 각각  $-0.3\%$ ,  $0.094\%$ 와  $-0.7\%$ 이며 (Geng *et al.*, 2019), 자체 표준물질의  $\delta^{34}S$ ,  $\Delta^{33}S$ 와  $\Delta^{36}S$  값은  $-7.67 \pm 0.33\%$ ,  $0.040 \pm 0.022\%$ 와  $-0.42 \pm 0.24\%$  ( $2\sigma$ ,  $n=18$ )로 측정되었다(그림 2). 자체 표준물질 동위원소 조성의 정확도는 이를 기준으로 또 른 표준물질인 IAEA-S2의 동위원소 조성을 측정해 가하였으며, 측정된 IAEA-S2의  $\delta^{34}S$ ,  $\Delta^{33}S$ 와  $\Delta^{36}S$  값은 각각  $22.31 \pm 0.21\%$ ,  $0.040 \pm 0.021\%$ 와  $-0.30 \pm 0.22\%$  ( $2\sigma$ ,  $n=14$ )으로 기존에 보



**Fig. 2.** Measurement of  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ , and  $\Delta^{36}\text{S}$  for in-house  $\text{SF}_6$  standard gas. Isotope ratios were determined assuming the IAEA-S1 standard as  $\delta^{34}\text{S} = -0.3\text{‰}$ ,  $\Delta^{33}\text{S} = 0.094\text{‰}$ ,  $\Delta^{36}\text{S} = -0.7\text{‰}$  (Geng *et al.*, 2019). Solid line shows the average isotope values of  $\text{SF}_6$  samples that are  $\geq 1 \mu\text{mol}$  ( $n=18$ ). Dotted lines show the error range ( $2\sigma$ ) determined from the respective data.

**Table 1.**  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ , and  $\Delta^{36}\text{S}$  values of IAEA-S2 standard analyzed in this study ( $n=14$ ) compared with those of other  $\text{SF}_6$  studies.

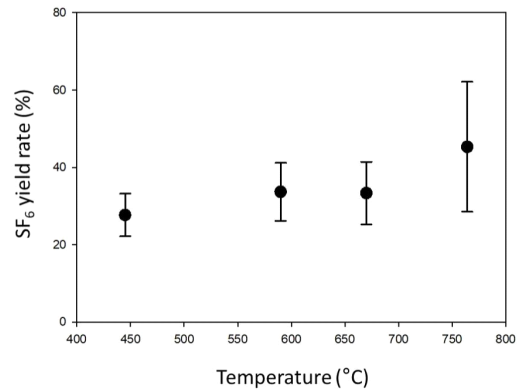
	Method	$\delta^{34}\text{S}$ (‰) <sup>a</sup>	$2\sigma$	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰) <sup>a</sup>	$2\sigma$	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰) <sup>a</sup>	$2\sigma$
<i>This study</i>	$\text{CoF}_3$	22.31	0.33	0.040	0.022	-0.30	0.24
Ueno <i>et al.</i> (2015)	$\text{CoF}_3$	22.14	0.74	0.051	0.012	-0.60	0.2
Wing and Farquhar (2015)	$\text{F}_2$	22.36	0.16	0.043	0.012	0.15	0.4
Ono <i>et al.</i> (2006)	$\text{F}_2$	21.93	0.06	0.044	0.02	-0.13	0.4

<sup>a</sup> Isotope values are scaled based on the VCDT scale.

고된 값에 부합해(표 1) 다중 황 동위원소 분석이 성공적으로 수행되었음을 확인할 수 있다. 또한, 측정 결과는  $\text{SF}_6$  형성 효율 및  $\text{CoF}_3$  첨가량과 상관관계를 보이지 않았다. 앞서 명시한 것처럼  $\text{SF}_6$ 를 기반으로 하는 황 동위원소 분석은 간섭을 일으킬 수 있는 동중 이온이 드물기 때문에 현재 이용되는 가장 정밀한 황 동위원소 분석법이며, 이번 실험의 재현성 또한 기존에 보고된  $\text{SF}_6$  분석과 유사해 분석의 높은 신뢰성을 보여주었다. 질량중속 분별작용에 따른 다중 황 동위원소 비율 변화를 연구하기 위해 요구되는 오차는  $\Delta^{33}\text{S}$ 와  $\Delta^{36}\text{S}$  기준으로 각각 0.02‰와 0.2‰ 수준으로(Johnston *et al.*, 2008; Warke *et al.*, 2020), 이번 분석의 신뢰도는 이에 부합한다. 다만 IAEA-S2의  $\Delta^{36}\text{S}$  값은 현재까지 표준화된 값이 없어 각 연구마다 보고된 값에 일부 차이를 보이며(표 1),  $^{36}\text{S}$  분석에는 극미량이긴 하지만  $\text{C}_3\text{F}_5^+$ 로 인한 간섭효과도 보고된 바 있어 자료 해석에 세심한 주의가 요구된다(Ono *et al.*, 2006).

### 3.2 열분해 조건과 분석결과의 상관관계

선행 연구는 온도에 따른  $\text{SF}_6$ 의 형성율과 동위원



**Fig. 3.** Comparison of  $\text{SF}_6$  yield rate with different pyrofoil temperatures.

소 분석의 정확성과 재현성 변화를 확인하였으며 590°C를 최적의 조건으로 보고 하였다(Ueno *et al.*, 2015). 이번 연구에서는 앞서 제안된 590°C가 본 연구에서도 최적의 반응 조건에 해당하는지 445°C부터 764°C의 총 네 가지 온도 범위에서 IAEA-S1을 이용해  $\text{SF}_6$ 의 형성율을 확인하였다(그림 3). 764°C보다 더 높은 온도까지 가열할 수 있는 파이로포일이 존재하지만  $\text{Ag}_2\text{S}$ 의 녹는 점(825°C) 보다 높기

때문에 SF<sub>6</sub>를 생성하기 어렵고, 반대로 445°C보다 낮은 온도에서는 분석에 요구되는 양의 SF<sub>6</sub>가 형성되지 않아 이용되지 않았다(Ueno *et al.*, 2015). SF<sub>6</sub>형성율은 온도가 높아짐에 따라 증가하는 현상을 보였으며(그림 3) 이전 실험 조건인 590°C 보다 더 효과적일 수 있는 가능성을 보였다.

764°C에서 불화반응이 동위원소 분석에 미치는 영향을 확인하기 위해 IAEA-S2를 이용한 추가 실험을 진행하였다. 앞서 제시한 590°C 실험 방법과 동일하게, 764°C에서 불화한 IAEA-S1 결과를 이용하여 자체표준물질의 동위원소 값을 정의하였고, 764°C에서 진행한 IAEA-S2 분석결과를 VCDT 기준으로 나타냈다(표 2). 590°C에서 분석한 IAEA-S2 값과 비교해본 결과, 평균 분석결과에서는 큰 차이를 보이지 않았지만 764°C의 온도 조건에서 수행한 실험에서는 모든 동위원소 결과에서 비교적 낮은 재현성을 보였다. 다만 선행 연구에서는 온도가 590°C 보다 높아지면서  $\delta^{33}\text{S}$ 와  $\Delta^{36}\text{S}$  값이 크게 증가하는 비질량중속 분별작용 현상이 보고된 것과는 달리(Ueno *et al.*, 2015), 본 실험에서는 유사한 경향이 확인되

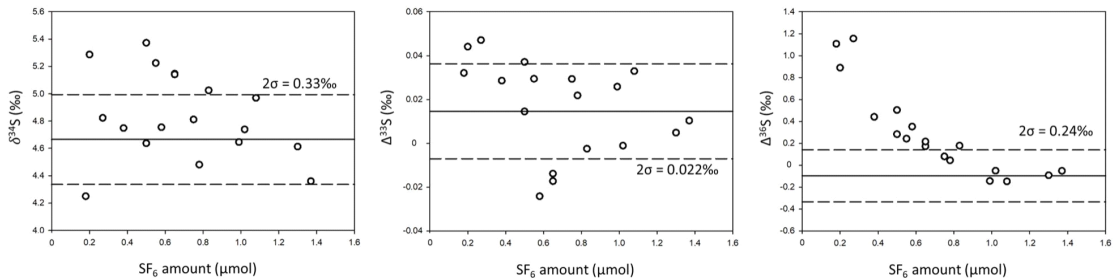
지는 않았다. 일부 분석 결과의 개선과 함께 764°C에서 SF<sub>6</sub>형성율의 향상이 있었으나 590°C에서의 실험과 비교해 분석의 재현성에서 부족한 결과를 보여, 이번 실험 조건에서도 최적화된 열분해 반응 조건은 선행연구와 동일한 590°C임을 확인하였다.

SF<sub>6</sub>를 이용한 황 동위원소 분석 방법은 네 가지 동위원소를 모두 정밀하게 측정할 수 있는 장점을 갖추었지만, 적은 양의 시료는 분석 과정에서 동중이온 등 다양한 오염 요인의 영향에 취약할 수 있다. 시중에서 구입할 수 있는 Ag<sub>2</sub>S로부터 측정된  $\delta^{34}\text{S}$ 와  $\Delta^{33}\text{S}$ 는 시료의 양이 0.8  $\mu\text{mol}$  이하로 줄어들면 측정값 사이의 편차가 일부 증가하는 경향이 있으며,  $\Delta^{36}\text{S}$ 의 경우 SF<sub>6</sub>가 1  $\mu\text{mol}$  이하로 내가면서 측정값 자체가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다(그림 4). 시료의 양이 감소함에 따라  $\Delta^{36}\text{S}$ 이 증가하는 현상은 선행 연구에서도 보고된 바가 있으며 간섭의 정확한 원인은 알려져 있지는 않지만 기체크로마토그래피 컬럼에서 기원한 미량의 오염 물질로 추정되고 있다(Ono *et al.*, 2006; Ueno *et al.*, 2015). 본 연구에서 명시된 표준시료 분석 결과들은 1  $\mu\text{mol}$

**Table 2.**  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ , and  $\Delta^{36}\text{S}$  values of IAEA-S2 standard using 764°C during the fluorination step (n=3) compared with that of 590°C (n=14).

Temperature (C°)	$\delta^{33}\text{S}$ (‰) <sup>a</sup>	$\delta^{34}\text{S}$ (‰) <sup>a</sup>	$\delta^{36}\text{S}$ (‰) <sup>a</sup>	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰) <sup>a</sup>	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰) <sup>a</sup>
764 (n=3)	11.72	22.69	42.69	0.096	-0.82
2 $\sigma$	0.94	1.50	2.11	0.172	0.77
590 (n=14)	11.47	22.31	42.50	0.040	-0.30
2 $\sigma$	0.17	0.33	0.70	0.022	0.24

<sup>a</sup> Isotope values are scaled based on the VCDT scale assuming the isotope value of IAEA-S1 as  $\delta^{34}\text{S} = -0.3\text{‰}$ ,  $\Delta^{33}\text{S} = 0.094\text{‰}$ , and  $\Delta^{36}\text{S} = -0.7\text{‰}$  (Geng *et al.*, 2019).



**Fig. 4.** Measurement of  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ , and  $\Delta^{36}\text{S}$  for different amount of SF<sub>6</sub>. Isotope ratios are scaled based on a laboratory in-house SF<sub>6</sub>. Solid line shows the average isotope values of SF<sub>6</sub> samples that are  $\geq 1 \mu\text{mol}$  (n=5). Dotted lines show the error range (2 $\sigma$ ) determined with the analysis of IAEA-S1 standard.

**Table 3.**  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\Delta^{33}\text{S}$ , and  $\Delta^{36}\text{S}$  values of IAEA-S1 and S2 standards in this study. Results with  $\text{SF}_6$  lower than  $1 \mu\text{mol}$  are excluded from the average values.

Sample	Yield (%)	$\text{SF}_6$ ( $\mu\text{mol}$ )	$\delta^{34}\text{S}$ (‰) <sup>a</sup>	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰) <sup>a</sup>	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰) <sup>a</sup>
IAEA-S1	26	0.99	7.61	0.051	-0.10
IAEA-S1	25	1.10	7.25	0.066	-0.41
IAEA-S1	30	1.24	7.63	0.041	-0.33
IAEA-S1	30	1.25	7.63	0.050	-0.30
IAEA-S1	32	1.49	7.57	0.044	-0.28
IAEA-S1	31	1.32	7.66	0.044	-0.36
IAEA-S1	28	1.36	7.41	0.056	-0.50
IAEA-S1	27	1.19	7.57	0.063	-0.24
IAEA-S1	26	1.07	7.41	0.054	-0.07
IAEA-S1	23	1.24	7.30	0.069	-0.22
IAEA-S1	28	1.04	7.12	0.054	-0.24
IAEA-S1	28	1.08	7.24	0.064	-0.21
IAEA-S1	28	1.69	7.27	0.070	-0.32
IAEA-S1	31	1.48	7.17	0.033	-0.33
IAEA-S1	36	1.45	7.38	0.051	-0.48
IAEA-S1	29	1.14	7.41	0.066	-0.34
IAEA-S1	33	1.11	7.57	0.061	-0.11
IAEA-S1	25	1.14	7.46	0.038	-0.16
IAEA-S1	19	0.75	7.16	0.070	-0.28
IAEA-S1	26	0.93	7.64	0.030	-0.07
IAEA-S1	19	0.78	7.16	0.058	0.03
<i>Average (<math>\geq 1 \mu\text{mol}</math> n=18)</i>			7.67	0.040	-0.42
<i>2<math>\sigma</math> (<math>\geq 1 \mu\text{mol}</math> n=18)</i>			0.33	0.022	0.24
Sample	Yield (%)	$\text{SF}_6$ ( $\mu\text{mol}$ )	$\delta^{34}\text{S}$ (‰) <sup>b</sup>	$\Delta^{33}\text{S}$ (‰) <sup>b</sup>	$\Delta^{36}\text{S}$ (‰) <sup>b</sup>
IAEA-S2	27	1.13	22.27	0.042	-0.47
IAEA-S2	19	0.95	22.44	0.023	-0.44
IAEA-S2	26	1.19	22.44	0.040	-0.09
IAEA-S2	23	1.03	22.28	0.056	-0.45
IAEA-S2	21	0.98	22.34	0.065	-0.27
IAEA-S2	26	1.12	22.22	0.034	-0.18
IAEA-S2	33	1.57	22.18	0.036	-0.33
IAEA-S2	27	1.06	22.16	0.028	-0.35
IAEA-S2	33	1.34	22.49	0.046	-0.38
IAEA-S2	35	1.45	22.35	0.035	-0.30
IAEA-S2	35	1.46	22.41	0.032	-0.36
IAEA-S2	35	1.30	22.31	0.044	-0.20
IAEA-S2	27	0.95	22.32	0.042	-0.15
IAEA-S2	20	1.00	22.13	0.036	-0.25
IAEA-S2	19	0.69	22.16	0.035	-0.14
IAEA-S2	16	0.72	22.06	0.033	-0.09
IAEA-S2	21	0.93	22.07	0.039	-0.27
IAEA-S2	16	0.80	22.07	0.029	-0.23
<i>Average (<math>\geq 1 \mu\text{mol}</math> n=14)</i>			22.31	0.040	-0.30
<i>2<math>\sigma</math> (<math>\geq 1 \mu\text{mol}</math> n=14)</i>			0.21	0.021	0.22

<sup>a</sup> Isotope values are scaled based on a laboratory in-house  $\text{SF}_6$ .

<sup>b</sup> Isotope values are scaled based on the VCDT scale assuming the isotope value of IAEA-S1 as  $\delta^{34}\text{S} = -0.3\text{‰}$ ,  $\Delta^{33}\text{S} = 0.094\text{‰}$ , and  $\Delta^{36}\text{S} = -0.7\text{‰}$  (Geng *et al.*, 2019).

이상의 SF<sub>6</sub>를 분석한 실험만을 이용하여 나타냈으며 1 μmol 미만의 시료 결과들은 평균값에서 제외되었다(표 3). 평균적으로 25% 수준인 SF<sub>6</sub> 형성율을 고려하면, 정밀한 다중 황 동위원소 분석을 위해 요구되는 1 μmol의 SF<sub>6</sub>는 시료 준비단계에서 1 mg의 Ag<sub>2</sub>S에 해당한다.

#### 4. 결론

이번 연구에서는 서울대학교 지구환경과학부에 설치된 열분해장치와 IRMS를 이용해 네 개의 다중 황 동위원소 분석을 성공적으로 수행하였다. 열분해 장치로 더 빠르고 안전하게 Ag<sub>2</sub>S을 SF<sub>6</sub>로 불화시켰으며, 진공 가스라인과 기체크로마토그래피를 이용하여 시료를 정화하였다. 자동화된 설비를 이용한 전처리 시간은 시료당 1시간 정도로, 분석에 소요되는 시간과 인력을 줄여 다중 황 동위원소 분석에 대한 접근성을 높였다. 형성된 SF<sub>6</sub>는 서울대학교 지구환경과학부에 설치된 고분해능 질량분석기를 이용한 표준물질과 시료의 dual-inlet 교차 분석을 통해 네 가지 황 동위원소를 모두 측정하였다. 표준시료를 이용해 확인한 δ<sup>34</sup>S, Δ<sup>33</sup>S와 Δ<sup>36</sup>S의 분석 오차(2σ)는 각각 0.33‰, 0.022‰과 0.24‰이며 이전에 보고된 분석 결과들과 유사한 정확성과 재현성을 보였다. 정밀한 측정을 위해서는 최소 1 μmol 정도의 SF<sub>6</sub>가 필요하며 이보다 작은 양의 SF<sub>6</sub> 분석에서는 일부 정확성의 감소가 확인된다. 이러한 한계점을 극복하기 위해서는 더 높고 일정한 SF<sub>6</sub> 형성율이 필요한 상황이며 향후 연구를 통해 미량시료 분석에 대한 사항을 개선할 계획이다. 본 연구에서는 Ag<sub>2</sub>S 표준시료를 중심으로 분석을 수행하였으나, 황산염(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 황철석을 비롯한 황화광물, 유기물에 포함된 황, 아황산염(SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)이나 자연 황(S<sup>0</sup>)과 같이 중간단계의 산화상태를 지닌 황 물질 등, 다양한 지질 및 환경시료를 습식실험을 통해 Ag<sub>2</sub>S로 준비해 다중 황 동위원소 분석에 이용할 수 있다(Thode *et al.*, 1961; Canfield *et al.*, 1986; Tuttle *et al.*, 1986; Liu *et al.*, 2020). 특히 이번 결과를 통해, 대기에서 발생하는 비질량 중속 황 동위원소 분별작용에 기반한 원시 지구 환경 이해(Thomassot *et al.*, 2015), 미세먼지 형성과정 연구(Han *et al.*, 2017), 생지구화화학적 황 순환 연구(Liu *et al.*, 2020)와 행성지질학 연구(Lorand *et*

*al.*, 2020; Moreras-Marti *et al.*, 2021) 분야에서도 다중 황 동위원소의 활용 범위가 넓어질 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 중견연구자지원사업(2019 R1A2C1087039)의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### REFERENCES

- Aoyama, S. and Ueno, Y., 2018, Multiple sulfur isotope constraints on microbial sulfate reduction below an Archean seafloor hydrothermal system. *Geobiology*, 16, 107-120.
- Baker, L., Franchi, I.A., Maynard, J., Wright, I.P. and Pillinger, C.T., 2002, A technique for the determination of <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O isotopic ratios in water from small liquid and solid samples. *Analytical Chemistry*, 74, 1665-1673.
- Barkan, E. and Luz, B., 2005, High precision measurements of <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratios in H<sub>2</sub>O. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19, 3737-3742.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., Westrich, J.T., Reaves, C.M. and Berner, R.A., 1986, The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology*, 54, 149-155.
- Ding, T., Valkiers, S., Kipphardt, H., De Bievre, P., Taylor, P.D.P., Gonfiantini, R. and Krouse, R., 2001, Calibrated sulfur isotope abundance ratios of three IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2433-2437.
- Farquhar, J., Bao, H. and Thiemens, M., 2000, Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle. *Science*, 289, 756-758.
- Geng, L., Savarion, J., Caillon, N., Gautier, E., Farquhar, J., Dottin, J.W., Magalhães, N., Hattori, S., Ishino, S., Yoshida, N., Albarède, F., Albalat, E., Cartigny, P., Ono, S. and Thiemens, M.H., 2019, Intercomparison measurements of two <sup>33</sup>S enriched sulfur isotope standards. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34, 1263-1271.
- Han, X., Guo, Q., Strauss, H., Liu, C., Hu, J., Guo, Z., Wei, R., Peters, M., Tian, L. and Kong, J., 2017, Multiple sulfur isotope constraints on sources and formation processes of sulfate in Beijing PM<sub>2.5</sub> aerosol. *Environmental Science and Technology*, 51, 7794-7803.
- Hulston, J.R. and Thode, H.G., 1965, Variations in the S<sup>33</sup>, S<sup>34</sup>, and S<sup>36</sup> contents of meteorites and their relation to



- chemical and nuclear effects. *Journal of Geophysical Research*, 70, 3475-3484.
- Johnston, D.T., Farquhar, J., Habicht, K.S. and Canfield, D.E., 2008, Sulphur isotopes and the search for life: strategies for identifying sulphur metabolisms in the rock record and beyond. *Geobiology*, 6, 425-435.
- Kim, J., Lee, J., Choi, S., Bong, Y.-S., Choi, U., Yang, I.-J., Choi, H.-B. and Shin, W.-J., 2017, An on-line analytical method for sulfur and oxygen isotopes of sulfate using EA-IRMS and HT-EA-IRMS. *Journal of the Geological Society of Korea*, 53, 477-485 (in Korean with English abstract).
- Liu, J., Pellerin, A., Izon, G., Wang, J., Antler, G., Liang, J., Su, P., Jørgensen, B.B. and Ono, S., 2020, The multiple sulphur isotope fingerprint of a sub-seafloor oxidative sulphur cycle driven by iron. *Earth and Planetary Science Letters*, 536, 116165.
- Lorand, J.P., Labidi, J., Rollion-Bard, C., Thomassot, E., Bellucci, J.J., Whitehouse, M., Nemchin, A., Humayun, M., Farquhar, J., Hewins, R.H., Zanda, B. and Pont, S., 2020, The sulfur budget and sulfur isotopic composition of Martian regolith breccia NWA 7533. *Meteoritics & Planetary Science*, 55, 2097-2116.
- Menicucci, A.J., Matthews, J.A. and Spero, H.J., 2013, Oxygen isotope analyses of biogenic opal and quartz using a novel microfluorination technique. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27, 1873-1881.
- Mojzsis, S.J., Coath, C.D., Greenwood, J.P., McKeegan, K.D. and Harrison, T.M., 2003, Mass-independent isotope effects in Archean (2.5 to 3.8 Ga) sedimentary sulfides determined by ion microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 1635-1658.
- Moon, J., Joo, Y.J., Kang, J.O. and Sim, M.S., 2021, Measurement of sulfur isotope ratios in trace amounts of dissolved sulfate by MC-ICP-MS. *Journal of the Geological Society of Korea*, 57, 99-108 (in Korean with English abstract).
- Moreras-Marti, A., Fox-Powell, M., Stueeken, E., Di Rocco, T., Galloway, T., Osinski, G.R., Cousins, C.R. and Zerkle, A.L., 2021, Quadruple sulfur isotope biosignatures from terrestrial Mars analogue systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 308, 157-172.
- Oguri, N., Takeda, T., Endo, M. and Tsuchiya, T., 2013, Development of a portable curie-point injector for GC-MS. *Bunseki Kagaku*, 62, 223-227 (in Japanese with English abstract).
- Ono, S., Eigenbrode, J.L., Pavlov, A.A., Kharecha, P., Rumble III, D., Kasting, J.F. and Freeman, K.H., 2003, New insights into Archean sulfur cycle from mass-independent sulfur isotope records from the Hamersley Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 213, 15-30.
- Ono, S., Wing, B., Rumble, D. and Farquhar, J., 2006, High precision analysis of all four stable isotopes of sulfur (<sup>32</sup>S, <sup>33</sup>S, <sup>34</sup>S and <sup>36</sup>S) at nanomole levels using a laser fluorination isotope-ratio-monitoring gas chromatography-mass spectrometry. *Chemical Geology*, 225, 30-39.
- Rees, C.E., Jenkins, W.J. and Monster, J., 1978, The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 377-381.
- Savarino, J., Romero, A., Cole-Dai, J., Bekki, S. and Thiemens, M.H., 2003, UV induced mass independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate. *Geophysical Research Letters*, 30, 2131.
- Thode, H.G., Monster, J. and Dunford, H.B., 1961, Sulphur isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 25, 159-174.
- Thomassot, E., O'Neil, J., Francis, D., Cartigny, P. and Wing, B.A., 2015, Atmospheric record in the Hadean Eon from multiple sulfur isotope measurements in Nuvvuagittuq Greenstone Belt (Nunavik, Quebec). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112, 707-712.
- Tuttle, M.L., Goldhaber, M.B. and Williamson, D.L., 1986, An analytical scheme for determining forms of sulphur in oil shales and associated rocks. *Talanta*, 33, 953-961.
- Ueno, Y., Aoyama, S., Endo, Y., Matsu'ura, F. and Furiel, J., 2015, Rapid quadruple sulfur isotope analysis at the sub-micromole level by a flash heating with CoF<sub>3</sub>. *Chemical Geology*, 419, 29-35.
- Warke, M.R., Di Rocco, T., Zerkle, A.L., Lepland, A., Prave, A.R., Martin, A.P., Ueno, Y., Condon, D.J. and Claire, M.W., 2020, The great oxidation event preceded a paleoproterozoic "snowball Earth". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117, 13314-13320.
- Wing, B.A. and Farquhar, J., 2015, Sulfur isotope homogeneity of lunar mare basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 170, 266-280.

Received : October 17, 2022

Revised : November 14, 2022

Accepted : November 15, 2022