탄산칼슘을 이용한 이산화탄소 안정동위원소 표준시료 제작에 대한 연구

박미경¹ · 박선영* · 강동진² · 리선란 · 김재연¹ · 조춘옥 · 김주일³ · 김정렬¹

서울대학교 지구환경과학부

¹서울대학교 해양연구소

²한국해양과학기술원 기기검교정 분석센터

³현재, 미국 캘리포니아 대학교 스크립스 해양연구소

Preparation of Pure CO₂ Standard Gas from Calcium Carbonate for Stable Isotope Analysis

MI-KYUNG PARK¹, SUNYOUNG PARK*, DONG-JIN KANG², SHANLAN LI, JAE-YEON KIM¹, CHUN OK JO,
JOOIL KIM, AND KYUNG-RYUL KIM¹

School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul

¹Research Institute of Oceanography, Seoul National University, Seoul

²Oceanographic Measurement and Instrument Calibration Service Center, Korea Institute of Ocean Science & Technology

³Now at Scripps Institution of Oceanography, UC San Diego

안정동위원소 질량분석기를 이용한 탄소와 산소의 동위원소비 측정은, 이산화탄소 표준기체의 동위원소 비에 대하여 그 상대적인 값을 측정함으로써 이루어진다. 따라서 실험실 표준기체는 $\delta^{13}\text{C}$ 와 $\delta^{18}\text{O}$ 값의 국제 표준물질인 PDB와 V-SMOW에 대해 보정된 이산화탄소이어야 하며, 이는 국제적 자료의 비교와 검증을 위해 필수적이다. 그러나 표준기체는 제작 기간이 길며, 가격이 비싼 단점이 있고, 장기간 사용 시 실린더 내부 압력의 변화로 동위원소의 분별이 생길 우려가 크다. 따라서 본 연구는 실험실 표준기체 관리의 효율성을 높이기 위해 장기간 안정적 보관이 가능한 고체 표준물질로부터 동위원소 분별없이 순수한 이산화탄소 기체를 추출하여, 실험실 표준기체로 사용할 수 있는 방법을 제시하고자 한다. 본 논문은 Coplen *et al.*(1983)에 의하여 제안된 방법을 기초로 한 다량의 이산화탄소 표준 기체 제작에 초점을 두었다. 이산화탄소는 탄산칼슘과 100% 순수 인산의 반응에 의해 생성되는데, 두 물질의 반응에 필요한 실험 장치 및 실험 과정을 상세히 기술하였으며, 최적의 실험 조건 결정을 위한 다양한 분석 결과를 소개하였다. 이어 생성된 이산화탄소 기체의 추출, 정제와 포집은 자체 제작된 진공관에서 이루어졌으며, 각 단계에 대한 자세한 설명이 주어진다. 이산화탄소의 $\delta^{13}\text{C}$ 와 $\delta^{18}\text{O}$ 측정은 서울대학교 기초과학교육연구 공동기기원에서 운영 중인 안정동위원소 질량분석기(VG Isotech, SIRA Series II)를 이용하여 이루어졌다. 탄산칼슘 고체 표준물질로부터 이산화탄소 기체 추출과 추출된 기체의 정제·포집 등 전체 분석과정의 정밀도 검증을 위해 동일한 Solenhofen-ori CaCO₃(<63 μm) 고체 시료로부터 15회에 걸쳐 표준기체를 제작하였고, 매회 100 mg CaCO₃을 이용하여 총 15개의 표준기체 제작이 8일에 걸쳐 이루어졌다. 이 표준기체들의 분석 표준편차(1 σ)는 $\delta^{13}\text{C}$ 의 경우 $\pm 0.01\%$, $\delta^{18}\text{O}$ 는 $\pm 0.05\%$ 로 매우 높은 정밀도를 보여주었다. 이러한 분석 정밀도는 안정동위원소 질량분석기기 자체와 같은 내부 정밀도에 상응하며, 본 연구에서 제시한 실험실 표준기체 제작방법의 높은 신뢰성과 재현성을 입증하는 결과이다. 따라서 본 연구는 표준기체 보유가 어려워 정밀, 정확한 안정동위원소 분석에 어려움이 많았던 연구 분야에 자체 표준기체 제작 기술을 제공하는데 크게 기여할 것으로 생각된다.

The isotope ratios of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ for a sample in a mass spectrometer are measured relative to those of a pure CO₂ reference gas (i.e., laboratory working standard). Thus, the calibration of a laboratory working standard gas to the international isotope scales (Pee Dee Belemnite (PDB) for $\delta^{13}\text{C}$ and Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW) for $\delta^{18}\text{O}$) is essential for comparisons between data sets obtained by other groups on

other mass spectrometers. However, one often finds difficulties in getting well-calibrated standard gases, because of their production time and high price. Additional difficulty is that fractionation processes can occur inside the gas cylinder most likely due to pressure drop in long-term use. Therefore, studies on laboratory production of pure CO₂ isotope standard gas from stable solid calcium carbonate standard materials, have been performed. For this study, we propose a method to extract pure CO₂ gas without isotope fractionation from a solid calcium carbonate material. The method is similar to that suggested by Coplen *et al.*, (1983), but is better optimized particularly to make a large amount of pure CO₂ gas from calcium carbonate material. The CaCO₃ releases CO₂ in reaction with 100% pure phosphoric acid at 25 °C in a custom designed, evacuated reaction vessel. Here we introduce optimal procedure, reaction conditions, and samples/reactants size for calcium carbonate-phosphoric acid reaction and also provide the details for extracting, purifying and collecting CO₂ gas out of the reaction vessel. The measurements for δ¹⁸O and δ¹³C of CO₂ were performed at Seoul National University using a stable isotope ratio mass spectrometer (VG Isotech, SIRA Series II) operated in dual-inlet mode. The entire analysis precisions for δ¹⁸O and δ¹³C were evaluated based on the standard deviations of multiple measurements on 15 separate samples of purified CO₂. The pure CO₂ samples were taken from 100-mg aliquots of a solid calcium carbonate (Solenhofen-ori CaCO₃) during 8-day experimental period. The multiple measurements yielded the 1σ precisions of ±0.01‰ for δ¹³C and ±0.05‰ for δ¹⁸O, comparable to the internal instrumental precisions of SIRA. Therefore, we conclude the method proposed in this study can serve as a way to produce an accurate secondary and/or laboratory CO₂ standard gas. We hope this study helps resolve difficulties in placing a laboratory working standard onto the international isotope scales and does make accurate comparisons with other data sets from other groups.

Key words: stable isotope analysis, calcium carbonate, CO₂ extraction, CO₂ standard gas

서 론

안정동위원소는 지구화학 분야에서 매우 다양하게 이용되고 있다. Craig (1961)는 안정동위원소를 이용하여 탄소, 질소, 물의 생지화학적 순환과정을 밝혔고, 심해 용존산소의 안정동위원소 분별 작용(Kroopnick and Craig, 1976), 안정동위원소를 이용한 생명 현상 규명(Koch, 2007)등 생지화학적으로 폭 넓은 분야에서 쓰이고 있다. 또한 탄산염 퇴적층에서 안정동위원소를 이용한 고기후 추적(Urey *et al.*, 1951; Epstein *et al.*, 1953), 온실기체들의 지화학적 순환과정의 이해(Keeling, 1958, Kim and Craig, 1993), 남극 빙상 시추에서 얻은 고 대기의 성분 및 기후 추적(Lorius *et al.*, 1990)과 같이 지구환경과 관련된 과학적 방법을 제시하는 연구 등에 크게 기여하고 있다고 알려져 있다(Ferronsky and Tolyakov, 1982; Crowley, 1983; Rundel *et al.*, 1988).

안정동위원소는 적절한 분리능을 가진 안정동위원소 질량분석기를 이용하여 측정한다. 이때 안정동위원소 값은 절댓값 측정이 아닌 표준시료에 함유된 ¹⁸O/¹⁶O와 ¹³C/¹²C에 대한 시료의 상대값을 측정하여 이를 천분율로 표시한 δ 값으로 표기하며 그 정의는 다음과 같다(Craig, 1961).

$$\delta^{18}O = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{sample}}}{(^{18}O/^{16}O)_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 10^3 \text{‰}$$

이처럼 정량적인 안정동위원소값을 산출하기 위해서는 국제적으로 공인된 동위원소 표준시료가 반드시 필요하며, 이는 안정동위원소 종류에 따라 탄소(¹³C/¹²C)의 경우 PDB(Pee Dee Belemnite), 수소(D/H)와 산소(¹⁸O/¹⁶O)의 경우 SMOW(Standard Mean Ocean Water) 또는 PDB, 질소(¹⁵N/¹⁴N)의 경우 대기 중 N₂가 사용된다(Kim, 1996).

안정동위원소 표준시료는 일차표준물질(Primary Isotope Standards)과 이차표준물질(Secondary Isotope Standards)로 구분된다. 일차표준물질로는 NIST (U.S. National Institute of Standards and Technology), NBS (National Bureau of Standards)와 IAEA (International Atomic Energy Agency)에서 보급된 PDB (Carbonate from Pee Dee Belemnite formation)와 VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water)가 있다.

일차표준물질은 잦은 사용에 따른 오염이나 분별(fractionation)의 우려가 있기 때문에 시료 분석과정 중에는 일반적으로 사용하지 않는다. 따라서 일차표준시료 대신에 이것에 대하여 보정된 이차표준물질을 사용하게 된다. 이차표준물질은 일반적으로 청정한 공기를 실린더에 압축시켜 채운 후, 이중 이산화탄소 기체를 추출하여 만들며, 이를 분석 시료와 함께 측정한다. 그러나 안정동위원소 분석이 각 분야에서 다양한 종류의 시료에 대해 광범위하게 이루어지기 시작하면서 시료 값의 범위 또한 넓어지게 되었다. 즉, 일차표준물질이나 일반적으로 공급되는 이차표준물질들에 대해 시료들의 안정동위원소 상대비가 큰 차이를 보이는 경우가 많아지고 있다. 이때 측정 기기의 선형성이 보장되는 값의 범위를 벗어나게 되는 경우라면, 시료의 동위원소값에 비견할 이차표준물질의 자체 제작이 불가피해 진다.

또한 안정동위원소 질량분석기에서 쉽게 이용할 수 있는 상태의 표준물질은 고압의 기체인데, 이는 사용에 따른 내부 압력의 변화로 쉽게 분별이 일어나 장기간 보관이 쉽지 않다. 더욱이, 제작 기간이 길어 원활한 공급이 어렵고 경제적인 부담도 크다는 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 극복하고, 실험실 표준물질 관리의 효율성을 높이기 위해 장기간 안정적 보관이 가능한 고체 표준물질로부터 실험실 표준기체를 주기적으로 자체 제작하는 연구가 이루어졌다(Coplen *et al.*, 1983). 실험실 표준기체의 기본적 역할은

시료가 국제적으로 공인된 정량적인 값으로 분석될 수 있도록 하지만, 이와 함께 측정 기기의 정확성 및 안정성을 검증하는 기준이다. 즉, 실험실 표준기체의 주기적이며 지속적인 측정을 통해 기기 상태를 모니터링 할 수 있다. 이러한 목적을 위해서는 정확한 동위원소값이 결정된 실험실 표준기체의 확보가 또한 중요한 사안이 된다. 하지만 Coplen *et al.* (1983)이 제시한 표준기체 제작 방법으로는 약 0.1 mmol 이산화탄소만이 만들어지며, 이는 1 회의 분석만이 가능한 용량이다.

따라서 본 논문은 Coplen *et al.* (1983)이 제시한 방법을 기초로 하여, 연구자가 고체의 탄산칼슘 표준물질로부터 실험실 표준기체를 다량으로 자체 제작하고자 할 때 활용할 수 있는 방법을 제안한다. 본 연구는, 안정동위원소 질량분석기를 이용하여 담수, 해수 등의 액체시료, 탄산염 등의 고체시료, 그리고 기체 시료인 대기 중의 이산화탄소 등 다양한 형태의 시료를 국제 표준에 따라 정량적으로 분석하고자 하는 많은 연구자들에게 최적의 실험실 표준기체를 다량 제공하는데 크게 기여할 것으로 생각된다. 이로써 안정동위원소를 활용한 생지화학적 연구가 다양한 분야에서 활성화되기를 기대한다.

2. 연구 내용 및 결과

일차표준물질은 국제적으로 공인된 탄소와 산소의 안정동위원소 값을 가지며, 분석 시료의 정량화를 위한 기준이 되는 물질이다. Table 1은 알려진 국제일차표준물질(International primary standard material)과 일반적으로 사용되는 이차표준물질(Secondary standard material)의 예를 보여 준다. 국제적인 일차표준물질로는 미국 규격표준국에서 보급하고 있는 NBS18, 19, 20 등이 있다. 이차표준물질은 대부분 석회암이나 탄산칼슘의 고체 상태로 구성되고, 특히 석회암은 지질 연대와 지역 분포에 따라 동위원소 성분비가 다양하므로, 그 선택의 폭이 매우 크다(Kuang, H., *et al.*, 2011). 이차표준물질의 일례로 Table 1에 보인, Solenhofen limestone은 본 연구팀이 보유하고 있는 독일 바이에른 지방의 Solenhofen 석회암지층의 석회질 입자들이다. 이러한 물질들은 연구자들이 시료를 직접 채취해 보유할 수도 있으며, 상업적으로 국내의 시약회사에서 석회암이나 탄산칼슘 성분을 필요에 따라 구입할 수도 있다. 이와 같은 고체 표준물질들의 경우, 안정적으로 장기간 보관할 수 있다는 큰 장점이 있기는 하지만, 안정동위원소 질량분석기에 표준물질로 이용하려면, 이들로부터 기체 상태의 이산화탄소를 추출하여야 한다.

본 연구는 고체 표준물질 혹은 탄산칼슘(CaCO_3)으로부터 실험실 표준 이산화탄소 기체를 제작하고자 할 때 동위원소의 분별없이 다량의 순수 이산화탄소 기체를 추출할 수 있는 분석 방법의 최적화 과정을 보여준다. 전체적인 과정을 간략히 요약하면, 탄소, 산소 안정동위원소 측정에 이용되는 표준물질, 즉 석회석이 주성분인 탄산칼슘을 산화하여 발생하는 이산화탄소를 채집하는 것이다. 본 연구에서는 탄산칼슘을 인산(H_3PO_4)과 반응시켜 이산화탄소를 생성시키며 관련 화학 반응식은 아래와 같다.

비교적 간단한 화학 반응임에도, 동위원소의 분별이 일어나지 않고 재현성 있는 반응을 진행하기 위해 요구되는 분석 조건과 과정은 상당히 복잡하다.

Fig. 1은 고체 표준물질과 인산이 반응하고, 이후 발생하는 순수 이산화탄소 기체를 정제추출할 수 있는 진공장치를 보여준다. 그림에서 반응용기(reaction vessels)라고 표기된 부분은, 진공장치 외부에서 진행되는 탄산칼슘 표준물질과 인산의 반응, 즉 시료의 전처리가 완료된 후, 진공장치에 부착되어진다. 반응용기 부분 이후의 이산화탄소 기체 추출과정은 2.3장에 자세히 기술할 것이며, 이에 앞서 2.1과 2.2장에서 탄산칼슘과 인산의 반응 과정과 요인에 대한 소개를 하고자 한다.

2.1. 탄산칼슘-인산 반응의 장치 및 시약

반응용기: 반응용기(reaction vessel)는 나뭇가지 모양으로 도안-제작된 유리 플라스크 용기이다(Fig. 2). 한쪽에는 고체 표준물질(CaCO_3)을 넣고, 다른 한쪽에는 인산(H_3PO_4)을 넣어 반응용기를 기울여 인산을 고체표준물질 부분으로 흘러보내 반응 할 수 있도록 하였다. 이와 같은 특수 용기가 제작된 이유는, 반응이 일어나는 동안 발생할 수 있는 외부 오염을 막기 위해서이다. 즉 탄산칼슘과 인산이 반응 전 완전히 분리된 상태에서 전체 반응 용기를 진공상태로 만들 필요가 있다. 그래서 각각의 시료를 분리하여 넣고 최소 0.001 Torr 이하의 진공을 만든 후 손쉽게 두 시료를 섞을 수 있도록 고안된 것이다.

100% 인산 제조: 반응과 이산화탄소 기체 발생 과정 중 외부로부터 오염이 큰 문제가 되는 것처럼, 반응에 쓰이는 인산의 순도 또한 중요하다. 특히 인산에 함유된 수분으로 인해 추출되는 이산화탄소의 산소 동위원소비는 큰 영향을 줄 수 있다. 아래 반응식이 보여주는 것처럼, 이산화탄소 기체의 높은 용해도로 인해 물 분자와의 빈번한 산소 교환이 일어날 수 있다.

Table 1. Standard materials

ID	Description	Weight	C-13 (‰)	O-18 (‰)
<International primary standard materials>				
NBS18	CaCO_3		-5.00±0.03	-23.00±0.03
NBS19	CaCO_3 , limestone		1.92±0.02	-2.19±0.03
NBS20	Solenhofen limestone		-1.06±0.02	-4.14±0.03
<Secondary standard materials>				
No.9	Solenhofen-ori CaCO_3^* (<63 μm)			
No.5-6	Solenhofen limestone (125-250 μm)	10.7 g		
No.7-8	Solenhofen limestone (63-125 μm)	17.6 g		

*Solenhofen limestone에서 CaCO_3 만 추출하여 미세입자로 만든 것임.

Fig. 1. Schematic diagram for CO₂ extraction from CaCO₃.

Fig. 2. A custom-made vessel for reaction of solid CaCO₃ sample and pure phosphoric acid.

인산(85%, Merck)의 정제 과정은 스크립스 해양연구소에서 제안된 방법으로 Fig. 3에 요약 정리하였다. 먼저 수분 제거를 위해 인산에 P₂O₅ (Phosphorus Pentoxide)를 첨가하여 195 °C에서 8시간 가열하면서 녹인다. 이어 인산에 존재하는 유기 함유물을 녹여내기 위해 CrO₃ (Chromium Oxide) 2 ml 떨어뜨린 후 205-210 °C에서 8시간 가열하면서 반응시킨다. 이어 용액 속에 있는 CrO₃ 잔여물들은 H₂O₂ (Hydrogen peroxide) 1.5 ml를 첨가하여 제거한다. 이러한 일련의 정제 과정을 거쳐 만들어진 100% 순수인산의 비

Fig. 3. Procedure for preparation of pure phosphoric acid (100%). Adapted from Coplen *et al.* (1983).

중은 1.90-1.92로 측정되었다.

P₂O₅ 첨가량: 100% 인산 제조의 가장 중요한 목적은 인산에서 가능한 모든 수분을 제거하는 것이며, 이러한 점에서 주어진 인산 용액에 P₂O₅ 첨가량이 충분함을 확인하는 것은 매우 중요하다. P₂O₅ 첨가량은, 인산(85%, Merck) 605 ml를 기준으로 하여, Coplen *et al.*(1983)에 의해 제안된 양(227 g)을 100%라고 가정할 때 P₂O₅ 양을 ±20%, ±40%로 변화하면서 추출되는 이산화탄소 기체의 동위원소값을 측정하였다. Fig. 4가 보이는 것과 같이 탄소동위원소와는 달리 산소동위원소의 경우 동일한 양의 고체 시료에 대해 한

Fig. 4. Isotopic values of extracted CO_2 were plotted against added amount of P_2O_5 in H_3PO_4 preparation. Dotted envelopes represent the uncertainties (1σ) from the averages ($n=5-6$) of each set of measurements.

두 점을 제외하고는 적어도 270 g 이상, 300 g에 가까운 양을 첨가하였을 경우, 산소 및 탄소동위원소 값이 각각 $\pm 0.06\%$, $\pm 0.01\%$ 이하의 오차를 보였다. P_2O_5 양이 상대적으로 적은 경우에 산소 동위원소의 변동 범위가 동위원소 질량분석기의 기기오차를 벗어나게 큰 것은 수분이 충분히 제거되지 않음을 반영한다. 따라서 100% 정제 인산을 만들기 위해, 인산(85%, Merck) 605 ml을 기준으로 요구되는 P_2O_5 의 첨가량은 최소 270 g인 것으로 판단된다.

2.2. 탄산칼슘-인산 반응 조건

표준물질 추출과정을 통해 생성된 이산화탄소 생성물은 표준물질 및 100% 인산의 부피와 시간과 같은 반응조건에 따라 달라지며, 그에 따라 동위원소 값이 차이를 보일 수 있기 때문에 반응 조건의 최적화 과정이 필요하다.

100% 인산 용액의 최적 첨가량 선정: 일정량의 탄산칼슘 특히, 다량의 실험실 표준기체 제작을 위해 많은 양의 고체 표준시료를 인산과 반응시키고자 할 때, 충분한 반응을 위해 필요한 최적의 인산 부피를 확인하였다. 즉 기존 Coplen *et al.* (1983)이 제안한 탄산칼슘 11 mg에 대한 실험과 함께 100 mg을 이용하는 실험을 병행하였다. 소량의 탄산칼슘 시료의 경우, 인산의 부피를 1, 1.5 그리고 2 ml로 설정하고, 다량의 탄산칼슘 시료에는 인산의 첨가량을 6-12 ml 범위에서 실험하였다. 각 인산 용량에 대해 3-9회 이산화탄소 기체 추출 과정을 반복하고, 추출된 이산화탄소 기체의 동위원소값을 측정하였다. Fig. 5는 첨가 인산의 부피에 따른 반복 실험 결과의 평균 및 분석 표준편차(1σ)를 도시한 것이다. 11 mg 탄산칼슘의 경우, 탄소와 산소 두 동위원소 모두 만족할 수 있는 인산의 용량은 1.5 ml이며, 이는 Coplen *et al.* (1983)이 보인 결과와 일치한다. 100 mg의 탄산칼슘으로부터 이산화탄소 기체를 추출하는 경우, 8 ml이 최적의 인산 첨가 용량으로 판단되며, 지나치게 많은 양의 인산을 첨가할 경우, 아주 미량이나마 존재할

Fig. 5. Isotopic values of extracted CO_2 were plotted as a function of volume of H_3PO_4 added for reaction with a) 11 mg and b) 100 mg of CaCO_3 sample, respectively. The horizontal bars in each plot are 1σ deviations from the averages. Shaded area indicates optimal volume of H_3PO_4 at a given amount of CaCO_3 sample.

수 있는 불순물의 영향이 산소 동위원소에서 특히 크게 나타난다.

탄산칼슘-인산의 최적 반응시간 및 온도: 탄산칼슘과 인산의 최적 반응시간과 온도를 확인하고 분석을 효율적으로 진행하기 위해, (1) 25 °C 항온 상태에서 12시간 반응, (2) 60 °C의 고온에서 6시간, 그리고 (3) 60 °C의 고온에서 12시간 반응, 이렇게 세 가지의 반응 조건하에서 이산화탄소 기체 추출과 동위원소 분석의 전 과정을 각각 13회와 16회씩 반복하는 비교 실험을 수행하였다. 세 경우 모두 기기의 분석 오차 범위 내에서 동일한 결과를 보여주었다. 따라서 탄산칼슘과 인산의 최적 반응조건은 시료의 전처리 등 전체 실험에 소요되는 분석시간을 고려할 때 25 °C에서 12시간 반응시키는 것이 가장 효율적인 것으로 판단된다.

2.3. 추출된 이산화탄소 기체의 정제와 포집

탄산칼슘과 100% 인산의 반응이 완료되면 반응 용기를 Fig. 1과 같이 진공 장치에 연결하고 전체 진공관을 $\sim 10^{-3}$ Torr 이하로 진공한다. 이후, 반응 용기에 있는 이산화탄소 기체는 단계별 트랩 장치를 거치면서 정제되고, 마지막으로 유리관(~ 1 ml)이나 스테인리스 스틸 실린더(400 ml)에 포집되어 진다. 자세한 단계별 정제 과정은 다음과 같다.

전체 진공관을 $\sim 10^{-3}$ Torr 까지 진공한 후, 반응 용기의 밸브(stopcock)를 열어, 생성된 이산화탄소 기체의 압력을 기록한다. 이후 이산화탄소 기체는 드라이아이스(Isopropyl alcohol 99.5% + dry ice)가 장착된 U-트랩을 거쳐 가능한 잔여 수분이 완전히 제거된 후 액체질소가 장착된 호리베 트랩(Horibe trap)으로 약 3분 동안 이동시키는 1차 정제를 한다. 이어 호리베 트랩의 밸브를 막아 전체 진공관과 격리 시킨 후, 호리베 트랩의 액체질소를 제거하고 상온으로 서서히 온도를 높여준다. 이어 2차 정제는 호리베 트랩에 드라이아이스를, 오른쪽 옆의 U-트랩에는 액체질소를 장착하여 1차 정제된 이산화탄소 기체가 호리베 트랩에서 다시 한 번 수분이 제거된 후, U-트랩으로 이동될 수 있도록 한다. 이렇게 두차례 걸쳐 정제된 기체를 U-트랩에 장착된 드라이아이스로 마지막 수분 제거를 마친 후, 액체질소가 장착된 I-trap으로 3 분 동안 서서히 이동시킨다. 이어 I-trap의 액체질소를 제거하고 상온으로 가열된 I-trap에 포집된 순수한 이산화탄소 기체의 압력을 측정한다. 이때 I-trap에서 압력계까지의 진공관 부분은 부피 보정을 통해 정확한 부피 값을 알고, 측정된 압력으로부터 이산화탄소 기체량을 정량적으로 알 수 있다. 이렇게 추출한 이산화탄소 기체를 액체질소가 장착된 1/4" 유리관(1 ml)으로 이동시켜 밀봉하여 동위원소 시료 분석 시 이차표준기체로 이용한다. 100 mg 탄산칼슘 시료의 반응으로부터 생성되는 약 1 mmol 이산화탄소 기체의 정제와 포집 과정을 반복적으로 수행하여, 다량의 순수 이산화탄소 기체를 포집하고, 대기압 이상의 상태로 장기간 보관하고자 한다면, 1/4" 유리관 대신 액체질소 장착이 가능하게 개조된 400 ml 스테인리스 스틸 실린더를 사용하면 된다.

2.4. 표준 이산화탄소 기체 제작의 정밀도

이런 전처리과정으로 추출된 이산화탄소의 $\delta^{13}\text{C}$ 와 $\delta^{18}\text{O}$ 측정은 서울대학교 기초과학교육연구 공동기기원에서 운영 중인 안정동위원소 질량분석기(VG Isotech, SIRA Series II)를 이용하여 이루어졌다.

Fig. 6. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ for pure CO_2 extracted from Solenhofen-ori CaCO_3 . The results were shown against PDB and VSMOW, respectively. The overall precision for extraction and isotope analysis is based on the standard deviations of the measurements of 15 pure CO_2 standard gases extracted from each 100-mg aliquots of Solenhofen-ori CaCO_3 : $\delta^{13}\text{C} = \pm 0.01\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O} = \pm 0.05\text{‰}$.

탄산칼슘 고체 표준물질로 부터의 이산화탄소 기체 추출과 추출된 이산화탄소 기체의 정제 및 포집 등 전체 분석과정의 정밀도 검증을 위해 이차 표준물질인 동일한 Solenhofen-ori CaCO_3 (<63 μm) 고체 시료로 부터 15개의 표준기체를 제작하였다. 15개 표준기체는 각각의 100 mg Solenhofen-ori CaCO_3 으로부터 약 8일에 걸쳐 준비되었으며, 각 시료들의 동위원소 분석 결과는 Fig. 6에 나타내었다.

이 표준기체들의 평균값은 $\delta^{13}\text{C}$ 의 경우 -1.00‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 는 -5.76‰ 보였으며, 시료간의 표준편차(1σ)는 $\delta^{13}\text{C}$ 의 경우 $\pm 0.01\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 는 $\pm 0.05\text{‰}$ 매우 높은 정밀도를 보여주었다. 이러한 분석 정밀도는 안정동위원소 질량분석기기 자체의 내부 정밀도(internal precision)인 $\delta^{13}\text{C} = \pm 0.01\text{‰}$ 와 $\delta^{18}\text{O} = \pm 0.05\text{‰}$ 에 상응하며(Shelly *et al.*, 2012) 특히, 15개 시료 제작과 분석의 전체 과정이 8일에 걸쳐 이루어진 점을 고려한다면, 탄산칼슘으로부터의 이산화탄소 기체를 추출하고 정제하는 일련의 과정이 갖는 분석 오차는 매우 미미한 것으로 판단된다.

이는 본 연구에서 제시한 실험실 표준기체 제작방법의 높은 신뢰성과 재현성을 입증하는 중요한 결과로서, 동일한 CaCO_3 고체 시료의 일정량에서 반복적으로 이산화탄소를 추출하여 다량의 실험실 이산화탄소 표준기체로 보관 및 사용하는 것이 가능함을 의

미한다. 따라서 본 연구는 표준기체 보유가 어려워 정밀, 정확한 안정동위원소 분석에 어려움이 많았던 연구 분야에 자체 표준기체 제작 기술을 제공하는데 크게 기여할 것으로 생각되며, 나아가 국제 수준의 안정동위원소 자료를 얻을 수 있는 계기가 될 수 있기를 희망한다.

사 사

이 논문은 기상청 기상지진기술개발사업(CATER 2012-3010)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌(References)

- Coplen T.B., C. Kendall and J. Hopple, 1983. Comparison of stable isotope reference samples. *Nature*, **302**: 236–238.
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, **133**: 1702–1703.
- Crowley, T.J., 1983. The geological record of climatic change. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, **21**: 828–877.
- Epstein, S., R. Buchsbaum, H.A. Lowenstam, and H.C. Urey, 1953. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **64**: 1315–1325.
- Ferronsky, V. I. and V. A. Tolyakov, 1982. *Environmental Isotopes in the Hydrosphere*. John Wiley & Sons. Ltd.. 466 pp.
- Keeling, C.D., 1958. The concentration and isotopic abundance of atmospheric carbon dioxide in rural areas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **13**: 322–334.
- Kim, K.H., 1996. *Geochemistry*, Minumsa, 442 pp.
- Kim, K.-R., and H. Craig, 1993. Nitrogen-15 and Oxygen-18 Characteristics of Nitrous Oxide: A Global Perspective. *Science*, **267**: 1855–1857.
- Koch, P.L., 2007. Isotopic study of the biology of modern and fossil vertebrates, *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, 99–139.
- Kroopnick, P. and H. Craig, 1976. Oxygen isotope fractionation in dissolved oxygen in the deep sea. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **32**: 375–388.
- Kuang H., Y. Liu, J. Li, N. Peng, S. Luo, and C. Cen, 2011. Carbon and Oxygen Isotopic Stratigraphy of Mesoproterozoic Carbonate Sequences (1.6–1.4 Ga) from Yanshan in North China. *International Journal of Oceanography*, **2011**: Article ID 410621, 1–11.
- Lorius, C., J. Jouzel, D. Raynaud, J. Hansen, and H. LeTreut, 1990. The ice-core record: Climate sensitivity and future greenhouse warming. *Nature*, **347**: 139–145.
- Rundel, R.W., J.R. Ehleringer and K.A. Nagy, 1988. *Stable Isotopes in Ecological Research*. Springer-Verlag, New York Inc., 513 pp.
- Shelly A. Rayback & Gregory H. R. Henry & Andrea Lini, 2012. Multiproxy reconstructions of climate for three sites in the Canadian High Arctic using *Cassiope tetragona*, *Climatic Change*, DOI 10.1007/s10584-012-0431-7, **114**: 593–619.
- Urey H.C., H.A. Lowenstam, S. Epstein and C.R. McKinney, 1951. *Bull. Geol. Soc. Am.* **62**: 399.

2013년 1월 18일 원고접수

2013년 1월 24일 수정본 접수

2013년 1월 25일 수정본 채택

담당편집위원: 강창근