

다중 검출 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용한 납 및 카드뮴 안정동위원소비 분석의 질량 편향 보정방법 비교

김지영^{1,2} · 김명진¹ · 유은진¹ · 이강현¹ · 이경석³ · 이원석¹ · 최종우^{1,†} · 권오상¹

¹국립환경과학원 환경기반연구부 환경측정분석센터, ²연세대학교 지구시스템학과, ³한국표준과학연구원

Comparison of Mass Bias Correction Methods for Lead and Cadmium Stable Isotope Analysis by Multi-Collector ICP-MS

Jee-young Kim^{1,2}, Myung-jin Kim¹, Eun-jin Yoo¹, KangHyun Lee¹,
Kyoung-Seok Lee³, Won-seok Lee¹, Jong-Woo Choi^{1,†}, and Oh-sang Kwon¹

¹Environmental Measurement & Analysis Center, Environmental Infrastructure Research Department,
National Institute of Environmental research, Environmental Research Complex, Incheon, 404-708, Korea

²Dept. of Earth System Science, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

³Inorganic Analysis, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS), Daejeon 305-340, Korea

Received September 18, 2014/Revised September 25, 2014/Accepted September 29, 2014

To obtain precise and accurate isotope ratios with a multi-collector ICP-MS, three methods such as inter-elemental internal calibration, sample-standard bracketing (SSB), and log-log linear regression correction model were applied to isotope ratio measurement of lead (Pb) and cadmium (Cd) for the correction of instrumental mass discrimination. Certified reference materials including NIST SRM 981 (Pb), NIST SRM 3108 (Cd), and BAM I012 (Cd) were used as reference materials for the isotope ratios of lead and cadmium to compare the corrected results obtained from the respective correction models. The accuracies of lead isotope ratio measurements were in the range of -0.002 (^{207/206}Pb) to -0.035 (^{208/204}Pb) % when the inter-elemental internal calibration applied. The same range of -0.002 (^{207/206}Pb) to -0.035 (^{208/204}Pb) % was also found with the SSB method. The log-log linear regression correction model, on the other hand, showed a different range of -2.160 (^{207/206}Pb) to 0.219 (^{208/204}Pb) %. The precisions of lead isotope ratios with these three correction methods ranged from 0.027 (^{206/204}Pb) to 0.127 (^{208/204}Pb), 0.025 (^{206/204}Pb) to 0.124 (^{208/204}Pb), and 1.265 (^{207/204}Pb) to 1.367 (^{207/206}Pb), respectively. Therefore, both of the inter-elemental internal calibration and the SSB method were selected as good methods for mass bias correction of lead isotope ratios. The $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ values obtained from the application of the three different correction models were -14.5±0.7 (Ag as an internal standard), -13.0±2.1 (SSB), and -15.2±1.8 (log-log linear regression correction model), respectively. For $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ values, the inter-elemental internal calibration showed the best precision among the three correction methods. Isobaric interferences with cadmium were also corrected when correction coefficients were applied to each isotope of cadmium. The difference of correction coefficients between the isotope ratios with natural abundances and the empirical ratios in the isobaric interferences reached up to 11%. The heavier isobaric interferences (^{106, 108, 110}Pd vs. ¹⁰⁵Pd) were underestimated in the application of the natural ratios, while the lighter isobaric interferences (^{112, 114, 116}Sn vs. ¹¹⁸Sn and ¹¹³In vs. ¹¹⁵In) were overestimated. In conclusion, the inter-elemental internal calibration and the SSB method can properly correct the isotope ratios of interest in the isotope ratio measurement using the MC-ICP-MS. Further research on the isotope ratio analysis of environmental samples should follow to improve precision and accuracy.

Key words: Mass bias correction, Multi-collector ICP-MS, Stable isotopic ratio

[†]To whom correspondence should be addressed.

1. 서 론

안정 동위원소를 이용한 환경 분야 연구는 최근 10년 사이에 분석기기 발달에 따라 빠른 속도로 발전하였다. 특히 전통적인 탄소, 수소, 질소, 산소, 황 이외에도 카드뮴, 수은, 아연 등 비 전통적인 동위원소(non-traditional isotope)로도 점차 확장되는 추세이다.¹⁾ 다중 검출기 유도결합플라즈마 질량 분석기(MC-ICP-MS: multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer)는 높은 이온화 효율과, 시료 도입이 간단하고 빠른 분석시간의 장점을 가지고 있으나, 높은 이온화 효율에 비하여 각 원소의 질량에 따라 플라즈마 이온원에서 전이율(transmission)의 차이가 크게 나타나서 질량 편향(mass bias)이라고 부르는 동위원소비 분석 결과가 달라지는 현상이 발생한다.^{2,3,4,5)} 따라서 MC-ICP-MS를 이용하여 시료의 동위원소비를 분석하고자 할 때는 측정값에 포함된 질량 편향을 보정하여 정확한 동위원소비를 산출해내는 과정이 필요하다. 일반적으로 질량 편향의 보정 과정은 동위원소비 측정장비에서 각 동위원소들이 이온원에서 검출기까지 도달하는 정도의 차이가 질량의 차이에 기반한 특정한 함수로 표현할 수 있는 모델식(correction model)을 따른다고 가정하고, 측정된 동위원소비에 특정 모델식을 적용하여 시료의 정확한 동위원소비를 추정하는 것으로 이루어진다. 질량 편향을 보정하기 위해 사용되어 왔던 방법들은 크게 시료와 동위원소비 표준물질을 따로 준비한 후 동위원소비를 번갈아 가면서 측정해서 편향을 보정하는 외부 표준물질 보정법(external calibration)과 동위원소비 표준물질을 내부 표준물질로써 시료에 첨가한 후 동위원소비를 측정하여 보정하는 내부 표준물질 보정법(internal calibrator)으로 나눌 수 있다. 그리고, 동위원소비 표준물질을 동위원소비를 측정하고자 하는 원소와 동일한 원소를 사용하는지(intra-elemental)와 다른 원소의 동위원소를 사용하는지(inter-elemental)에 따라 나눌 수 있으며 각 방법별로 어떤 보정 모델식을 사용하는지에 따라 다시 세분할 수 있다. 이 중에서 주로 사용되어 왔던 방법들은 ① 내부 표준 보정방법,⁶⁾ ② 표준물질-시료 교차 분석 보정방법,⁷⁾ ③ 내부 표준물질 첨가 보정방법,⁸⁾ ④ 로그 선형 회귀직선 보정방법^{5,9)} ⑤ 이중 동위원소 첨가(Double-spike) 보정방법⁹⁾ 등이 있다. 내부 표준 보정방법⁸⁾은 모든 동위원소비가 변할 수 있다는 사실이 확인되면서 더 이상 사용되지 않고 있다. 본 연구에서는 내부표준물질 첨가 보정방법, 표준물

질-시료 교차분석방법, 로그선형 회귀직선 보정방법 세 가지 보정 방법을 비교·평가하여 MC-ICP-MS를 이용한 납, 카드뮴 안정동위원소 분석의 정확한 질량 편향 보정 방법을 제시하고자 하였다. 또한, 카드뮴 동위원소 분석 시 질량 대 전하량이 같아 동중원소 간섭(isobaric interference)을 일으키는 원소들인 팔라듐(Pd), 인듐(In), 주석(Sn)에 의한 질량 편향 보정을 위하여 실험적인 보정계수를 산출함으로써 보다 정확한 카드뮴 동위원소 측정값을 얻고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 표준물질 및 기기분석조건

납과 카드뮴 동위원소 표준물질은 NIST SRM 981 (Pb), NIST SRM 3108 (Cd)를 각각 이용하였으며 BAM I012 CRM (Cd)를 카드뮴 동위원소비 분석의 정밀도를 비교하기 다른 표준물질로 사용하였다. 각 시료는 1% HNO₃에 측정에 적합한 농도로 희석하여 분석하였다. 카드뮴과 납의 농도는 ICP-MS (Elan DRC-e, PerkinElmer, USA)를 사용하였고, 각 원소의 동위원소비는 Multi-collector ICP-MS (Nu plasma II, Nu Instruments, UK)를 이용하여 분석하였다(Table 1). 납 동위원소비 분석에서 내부 표준물질은 탈륨(NIST SRM 997 Tl)을 5:1 (Pb:Tl)로, 카드뮴 동위원소비 분석에서는 은(NIST SRM 978 Ag)을 2:1

Table 1. Operating parameters of multi-collector ICP-MS

Instrument settings	
RF Power	1300 W
Acceleration voltage	6000 V
Coolant gas flow	13.0 L/min
Auxiliary gas flow	0.8 L/min
Cone (sampler + Skimmer)	Ni
Analyzer pressure	6.0 × 10 ⁻⁹ mbar
Signal intensity	32 ~ 354 V/ ppm
Sample introduction	
Desolvation system	DSN-100
Nebulizer type	GE micromist nebulizer
Nebulizer pressure	30.0 psi
Sample uptake rate	100 µL/min
Spray chamber temperature	110°C
Membrane temperature	110°C
Hot gas flow	0.3 L/min
Membrane gas flow	2.80 L/min
Mix gas flow (CVG)	0.07 L/min

Table 2. Faraday cups configuration for Pb, Cd and major interferences

Detector	L4	L3	L2	L1	Ax	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
Pb			204		206	207	208						
Tl		203		205									
Hg	202		204										
Cd			106		108		110	111	112	113	114	116	
Ag				107		109							
Pd	104	105	106		108		110						
Sn									112		114	116	118
In										113			

(Cd:Ag)로 각각 첨가하였다. 납 동위원소비 분석에서는 동중원소 간섭현상을 보이는 Hg²⁰⁴를 보정하기 위하여 Hg²⁰²를 분석하여 보정해 주었으며, Cd의 경우 간섭현상을 보이는 Pd, Sn, In을 각기 분석하여 보정하였다 (Table 2).

2.2. 납과 카드뮴 질량 편향 보정

납과 카드뮴의 질량 편향 보정 방법을 비교하기 위하여 각 원소의 표준물질(NIST SRM 981 Pb, NIST SRM 3108 Cd)을 3개월간 주기적으로 반복 분석하고, 내부표준물질 첨가보정방법, 표준물질-시료 교차분석방법, 로그선형 회귀직선 보정방법에 적용하여 비교하였다.

납의 경우 NIST SRM 981 납 동위원소 표준용액 50 ng/mL에 탈륨(NIST SRM 997 Tl)을 5:1 (Pb:Tl)로 첨가하여 한번에 20회씩 총 80회 반복 측정하였다. 납 분석의 정확도는 Cocherie and Robert (2007)¹⁰ 연구팀이 보고한 NIST SRM 981 납 분석결과의 평균값에 대한 편차를 백분율(%)로 환산하여 계산하였으며, 정밀도는 4일간 분석 결과의 상대표준편차(%RSD) 값으로 계산하였다.

카드뮴은 NIST SRM 3108, BAM I012 각 50 ng/mL 용액에 은(NIST SRM 978 Ag)을 2:1 (Cd:Ag)로 첨가하여 10회씩 총 30회 반복 측정하고, Ripperger and Rehkämper (2007)¹¹ 연구팀이 보고한 값을 참조하여 NIST 3108의 질량 편향 계수를 계산하였으며, 이를 BAM I012에 적용하였다. 분석의 정확도는 Abouchami et al. (2012)¹² 연구팀이 보고한 BAM I012의 ε^{114/110}Cd 값과 비교하여 평가하였으며, 정밀도는 ε^{i/110}Cd 값의 표준편차 (2σ) 값으로 평가하였다.

로그선형 회귀직선 보정에 이용한 기울기(slope) 값은 납의 경우 당일 분석한 20개의 NIST SRM 981 측정값을 이용하여 구하였으며, 카드뮴 동위원소비는 11개의 NIST SRM 3108 측정값을 이용하였다.

2.3. 카드뮴 동위원소비 동질량 간섭 보정계수 산출

카드뮴 동위원소비 측정값에 영향을 미치는 동질량 간섭원소 (Pd, Sn, In)의 보정 계수 산출은 각각 10, 30, 50, 100 ng/mL로 조제한 각 원소의 단일 표준용액을 MC-ICP-MS로 분석하여 구하였다. 동질량 간섭 보정계수는 ¹⁰⁴Pd vs. ¹⁰⁶Pd, ¹⁰⁴Pd vs. ¹⁰⁸Pd, ¹⁰⁴Pd vs. ¹¹⁰Pd, ¹¹⁸Sn vs. ¹¹²Sn, ¹¹⁸Sn vs. ¹¹⁴Sn, ¹¹⁸Sn vs. ¹¹⁶Sn, ¹¹⁵In vs. ¹¹³In 등 카드뮴 동위원소와 질량이 중첩되지 않는 동위원소와 동질량 간섭원소의 MC-ICP-MS 측정값으로부터 선형 회귀직선을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 납과 카드뮴 안정동위원소 질량 편향 보정방법

내부 표준물질 첨가 보정방법은 분석원소와 질량이 비슷한 원소의 동위원소 표준물질을 분석 시료에 첨가한 후 용액을 분석시료에 첨가한 후, 첨가한 표준 용액의 질량 편향 계수를 계산하여 분석원소에 적용하는 보정방법이다. 내부 표준물질로 사용되는 대표적인 원소를 살펴보면 납과 수은(Hg)의 동위원소비 분석에는 탈륨(Tl)이 사용되며, 카드뮴의 동위원소비를 분석할 때에는 은 (Ag)을 첨가한다. 또한 아연(Zn)과 구리(Cu)는 서로에 대해 표준물질로 사용되며, 지르코늄(Zr) 및 루테튬(Ru)은 몰리브데넘(Mo), 스트론튬(Sr), 루비듐(Rb) 동위원소비 분석 과정에서 표준물질로 사용된다⁶). 내부 표준물질 첨가 보정방법은 분석시료와 표준물질을 동시에 분석하기 때문에 분석 기기의 상태 변화에 따른 분석 오차가 작다. Yang et al. (2008)¹³에 따르면 스트론튬의 동위원소를 분석하는 경우 SSB 방법에 의한 보정을 했을 때에 비해 내부 표준 물질 첨가 보정방법을 적용했을 때, 분석 정밀도가 2.5배 향상되는 결과를 보고하였다. 그러나 시료 내에 내부 표준물질로 사용하는 원소가 존재할 경우에는 질량 편향 보정이 정확하

게 이루어질 수 없으며, 분석 원소의 농도에 따라 표준물질 첨가량을 적절하게 조절해야 한다. 또한 MC-ICP-MS 분석 초기에는 질량이 비슷한 내부 표준물질과 분석원소의 질량 편향 계수가 동일한 것으로 생각되었으나, MC-ICP-MS 분석의 질량 편향에 대한 연구가 진행되면서 원소에 따라 질량 편향 계수가 차이가 나는 것으로 확인되었다. 따라서 내부 표준물질을 이용 하여 질량 편향을 보정할 경우, 분석원소의 동위원소 표준용액에 내부 표준물질을 첨가하여 검증하는 과정이 필요하다^{5,14}.

질량 편향 계수를 구하기 위하여 일반적으로 사용되고 있는 exponential law관계식을 적용하면, 질량이 m_i , m_j 인 동위원소비의 실제값 (R_m^{ij})과 측정값 (R_m^{ij}) 사이에 식 (1)과 같은 관계가 성립한다.

$$R_m^{ij} = R_t^{ij} \left(\frac{m_i}{m_j} \right)^f \quad (1)$$

위의 식 (1)에서 값을 질량 편향 계수 (mass fractionation factor) 라고 한다. 식 (1)을 f 에 대해 풀어보면

$$f = \frac{\ln(R_m^{ij}/R_t^{ij})}{\ln(m_i/m_j)} \quad (2)$$

위의 식 (2)과 같이 되며, 실제 동위원소비를 알고 있는 표준물질의 측정값을 통해 질량 편향 계수를 계산할 수 있다.

로그선형 회귀직선 보정은 내부 표준물질 첨가 보정시, 원소에 따라 질량 편향 계수가 달라지는 문제를 해결하기 위해 제시된 보정방법이다. 이 방법은 내부 표준물질 첨가 보정 방법에서 나타나는 시료와 표준용액 간의 매질 차이에 의한 오차를 고려하지 않아도 되는 장점이 있다. 그러나 분석 결과가 적을 경우 측정값의 회귀직선 정밀도가 감소하여 또 다른 오차 요인으로 작용할 수 있다. 또한, 다른 보정방법과 동일하게 시료 내에 내부 표준물질로 사용하는 원소가 존재할 경우 실제와 정확한 동위원소비 보정이 불가능 한 단점이 있다.

로그선형 회귀직선 보정방법을 이용하기 위해 식 (1)에 자연로그를 취해 내부 표준물질 질량 편향계수를 보정하도록 정리하면 다음 식 (3)과 같다.

$$\ln R_m^{ij} = \left[\ln R_t^{ij} - \frac{f^{\text{analyte}} \ln \left(\frac{m_i}{m_j} \right)}{f^{\text{std}} \ln \left(\frac{m_k}{m_l} \right)} \times \ln R_t^{k,l} \right] + \frac{f^{\text{analyte}} \ln \left(\frac{m_i}{m_j} \right)}{f^{\text{std}} \ln \left(\frac{m_k}{m_l} \right)} \times \ln R_m^{k,l} \quad (3)$$

위 식에서 f^{analyte} , f^{std} 는 각각 분석원소와 표준물질의 질량 편향 계수이며, R_m^{ij} , $R_m^{k,l}$ 은 측정된 분석원소와 표준물질의 동위원소비 값, $\ln R_m^{ij}$, $\ln R_m^{k,l}$ 은 실제 동위원소비 값을 의미한다. 식 (3)에 따르면 측정값에 자연로그를 취한, 값은 선형 관계를 이루며, 이때 회귀직선의 기울기 (s)는 식 (4)와 같다.

$$\text{slope}(s) = \frac{f^{\text{analyte}} \ln \left(\frac{m_i}{m_j} \right)}{f^{\text{std}} \ln \left(\frac{m_k}{m_l} \right)} \quad (4)$$

Eq. (4)의 slope(s)값을 이용해 분석원소와 표준물질 간의 질량 편향 계수 차이를 계산한 후, 내부 표준물질의 질량 편향 계수로부터 분석 원소의 질량 편향 계수를 산출하여 보정할 수 있다.

표준물질-시료 교차 분석 보정방법 (SSB: sample-standard bracketing method)은 미지시료 분석 전후에 동위원소비를 알고 있는 표준물질을 분석하고 이를 통해 계산한 질량 편향 계수를 미지시료에 적용하여 보정하는 방법이다.¹⁵ 이 방법은 다른 보정방법과 같이 시료에 표준물질을 첨가할 필요가 없기 때문에 시료 전처리가 간편하다는 장점이 있다. 그러나 SSB 보정방법을 사용하기 위해서는 표준물질과 시료의 질량 편향이 동일하다는 조건이 충족되어야 한다. 따라서 표준물질과 시료 내 분석원소의 농도가 동일해야 하며, 시료로부터 분석원소 이외의 매질원소를 완전히 제거하는 전처리 과정이 요구된다. 또한, 표준물질과 시료간의 분석 시차가 발생하기 때문에 분석 장비의 상태가 일정한 상태로 유지되어야만 정확한 질량 편향 보정이 가능하다. 그러나 일반적으로 SSB 보정에 이상적인 상태로 시료 및 기기가 준비되기 어렵기 때문에 다른 질량 편향 보정방법에 비해 상대적으로 분석 정밀, 정확도가 떨어지는 것으로 보고된 바 있다.¹⁶

SSB 보정 방법의 적용을 위하여 표준물질을 1회 측정하고 바로 시료를 측정하였을 시, 표준물질과 시료의 질량 편향은 아래와 같은 관계식이 성립한다.

$$\frac{(R_i)_{\text{spl}}}{(R_i)_{\text{std}}} = \frac{(r_i)_{\text{spl}}}{(r_i)_{\text{std}}} \left(\frac{M_i}{M_k} \right)^{f_{\text{std}} - f_{\text{spl}}} \quad (5)$$

식 (5)에서 R_i 는 실제 동위원소비, r_i 는 측정 동위원소비를 의미하며, M_i , M_k 는 원소의 질량값을 의미한다. 시료 분석에 이어 표준물질을 2번째 분석하면, 시료의 질량 편향계수(f_{spl})는 다음과 같은 가정이 가능하다.

$$f_{\text{spl}} = \frac{f_{\text{std}}^1 + f_{\text{std}}^2}{2} \quad (6)$$

위의 식 (5)와 (6)을 이용하여 아래 두 개의 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{(R_i)_{\text{spl}}}{(R_i)_{\text{std}}} = \frac{(r_i)_{\text{spl}} \left(\frac{M_i}{M_k}\right)^{f_{\text{std}}^1 - f_{\text{std}}^2}}{(r_i)_{\text{std}}^1 \left(\frac{M_i}{M_k}\right)} \quad (7)$$

$$\frac{(R_i)_{\text{spl}}}{(R_i)_{\text{std}}} = \frac{(r_i)_{\text{spl}} \left(\frac{M_i}{M_k}\right)^{f_{\text{std}}^2 - f_{\text{std}}^1}}{(r_i)_{\text{std}}^2 \left(\frac{M_i}{M_k}\right)} \quad (8)$$

위의 식 (7), (8)을 각기 조합하면 아래와 같이 식 (9) 를 얻을 수 있으며, 이 식을 이용하여 분석 결과를 보정할 수 있다.

$$(R_i)_{\text{spl}} = (R_i)_{\text{std}} \frac{(r_i)_{\text{spl}}}{\sqrt{(r_i)_{\text{std}}^1 \times (r_i)_{\text{std}}^2}} \quad (9)$$

3.2. 납 안정동위원소비의 질량 편향 보정방법별 정밀/정확도

내부표준물질 첨가 방법(Tl spike), SSB, log regression line 보정 방법별 납 안정동위원소비 분석의 정확도와 정밀도를 분석하였다(Table 3, Fig. 1). Tl spike와 SSB 방법으로 보정한 경우, 정밀도의 범위는 0.025(^{206/204}Pb) ~ 0.127(^{208/204}Pb)%이었으며, 정확도는 Cocheri and Robert(2007)¹⁰에 의해 제시된 값을 기준으로 -0.002(²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb) ~ -0.035(^{208/204}Pb) % 이었다. 반면 log regression line 보정방법의 경우 정밀

도는 1.265(²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb) ~ 1.367(^{207/206}Pb) % 이었으며 정확도는 0.219(^{208/204}Pb) ~ -2.160 (^{207/206}Pb) % 로 다른 보정방법에 비해 7 ~ 1,000 배 큰 편차를 보였다. 이는 log regression 보정 시, 납과 탈륨측정값의 로그값 상관계수가 0.75 < R² < 0.90 로 나타났기 때문으로 보인다.

3.3. 카드뮴 동위원소비의 질량 편향 보정방법별 정밀/정확도 비교

BAM I012 표준용액의 Cd 동위원소비를 측정하여 은을 사용한 내부 표준물질 첨가 보정방법, SSB 보정 방법 및 log-log linear regression model 보정 방법 각각에 대해 정밀도와 정확도를 비교하였다(Fig. 2, Table 4). 분석 정밀도는 내부 표준물질 첨가 보정 방법을 적용했을 때 분석 편차(2σ)가 0.7(ε^{114/110}Cd) ~ 3.5 (ε^{116/110}Cd)로 가장 낮았으며, SSB와 log regression line 순으로 편차가 커지는 것을 확인하였다. 각 방법의 정확도는 Abouchami et al.(2012)¹²에 보고된 ε^{114/110}Cd 값(-13.32 ± 0.43)을 기준으로, 은 내부 표준물질 첨가 보정방법과 log regression line 보정방법을 적용했을 때 각각 -14.5 ± 0.7, -15.2 ± 1.8로 각각 8.9%, 14.1% 의 차이를 보였으나, SSB 보정방법은 -13.0 ± 2.1로 2.4% 차이를 나타내 가장 효과적으로 보정되는 것을 확인하였다.

U, Th의 방사선 붕괴에 의해 동위원소 비가 결정되는 Pb와는 달리, Cd은 불완전 연소 등의 활동에 의한 ‘중속질량분별(mass dependent fractionation)’ 의해 동

Table 3. Pb isotope ratios of NIST SRM 981 (Pb), the mass bias of which was corrected by Tl spike correction, SSB correction and log regression line correction

Isotope ratio		Tl spike	SSB	Log regression
^{208/204} Pb	mean ± 2σ	36.6623 ± 0.0466	36.6623 ± 0.0455	36.7554 ± 0.4780
	accuracy (%)	-0.035	-0.035	0.219
	precision (%)	0.127	0.124	1.300
^{207/204} Pb	mean ± 2σ	15.4818 ± 0.0099	15.481 ± 0.0093	15.3968 ± 0.1948
	accuracy (%)	-0.021	-0.020	-0.570
	precision (%)	0.064	0.060	1.265
^{206/204} Pb	mean ± 2σ	16.9286 ± 0.0045	16.9286 ± 0.0043	16.7000 ± 0.2158
	accuracy (%)	-0.020	-0.020	-1.370
	precision (%)	0.027	0.025	1.292
^{208/206} Pb	mean ± 2σ	2.1657 ± 0.0022	2.1657 ± 0.0022	2.1361 ± 0.0278
	accuracy (%)	-0.023	-0.023	-1.388
	precision (%)	0.103	0.101	1.303
^{207/206} Pb	mean ± 2σ	0.9145 ± 0.0003	0.9145 ± 0.0003	0.8948 ± 0.0122
	accuracy (%)	-0.002	-0.002	-2.160
	precision (%)	0.038	0.037	1.367

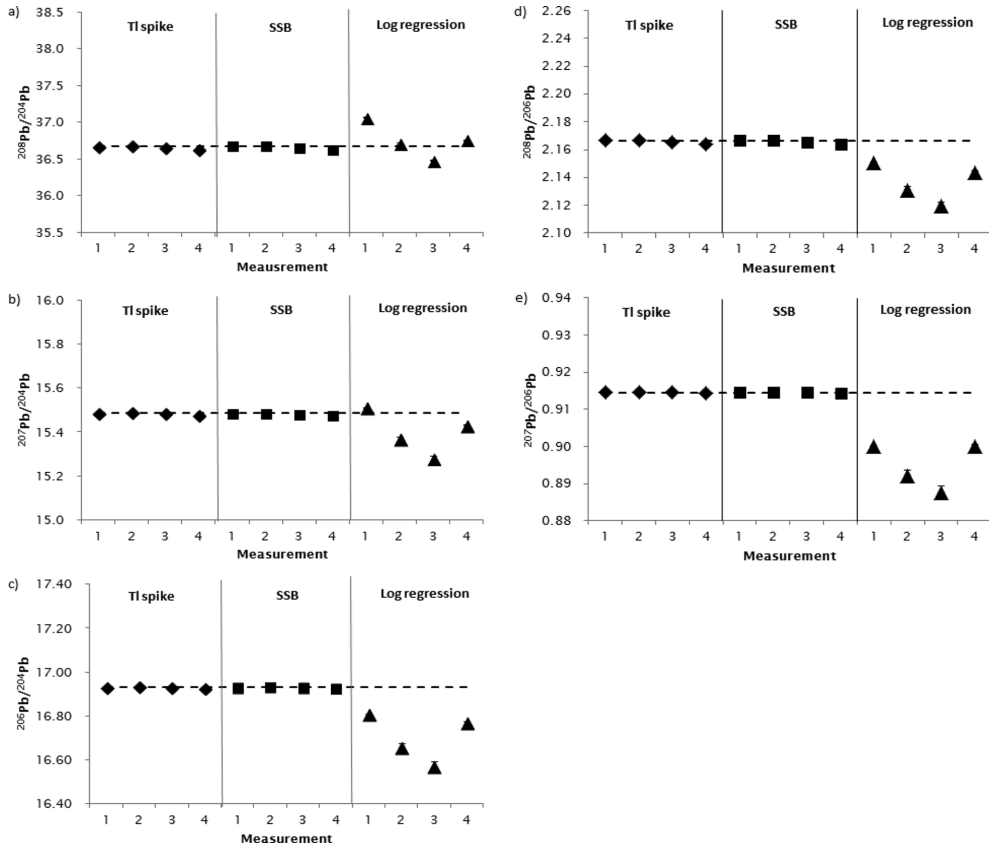


Fig. 1. Pb isotope ratios of NIST SRM 981 (Pb) corrected by internal standard spike, SSB, and log regression line correction. Dashed lines represent mean Pb isotope ratios of NIST SRM 981 reported by Cocherie and Robert (2007)¹⁰⁾.

Table 4. Cd isotope ratios($\epsilon^{ij}\text{Cd}$) and $\epsilon^{ij}\text{Cd}/\text{amu}$ values of BAM I012 related to NIST SRM 3108 Cd SRM corrected by internal standard spike, SSB and log regression line (empirical) correction

Isotope ratio	Inter-elemental internal calibration with Ag spike		SSB method		Log-log linear regression model		Ref. (Abouchami <i>et al.</i>)
	mean ($\pm 2\sigma$)	$\epsilon^{ij}\text{Cd}/\text{amu}$	mean ($\pm 2\sigma$)	$\epsilon^{ij}\text{Cd}/\text{amu}$	mean ($\pm 2\sigma$)	$\epsilon^{ij}\text{Cd}/\text{amu}$	mean ($\pm 2\sigma$)
$\epsilon^{116/110}\text{Cd}$	-21.2 (± 3.5)	3.54	-19.1 (± 5.0)	3.18	-12.6 (± 15.4)	2.10	-
$\epsilon^{114/110}\text{Cd}$	-14.5 (± 0.7)	3.62	-13.0 (± 2.1)	3.26	-15.2 (± 1.8)	3.80	-13.32 (± 0.43)
$\epsilon^{113/110}\text{Cd}$	-10.9 (± 1.0)	3.64	-9.9 (± 1.2)	3.28	-11.9 (± 2.6)	3.98	-
$\epsilon^{112/110}\text{Cd}$	-7.3 (± 0.8)	3.67	-6.6 (± 1.0)	3.29	-9.8 (± 5.0)	4.89	-
$\epsilon^{111/110}\text{Cd}$	-3.6 (± 0.7)	3.58	-3.2 (± 0.3)	3.22	-4.3 (± 1.9)	4.32	-

위원소 비가 결정되기 때문에 각 동위원소 짝 (isotope pair)의 존재비는 질량차에 비례한다¹²⁾. 따라서 모든 동위원소 짝 ($\epsilon^{116, 114, 113, 112, 111/110}\text{Cd}$)은 동일한 단위질

량당 동위원소 비($\epsilon\text{Cd}/\text{amu}$) 값을 갖게 된다. 본 연구에서 분석한 BAM I012 표준용액의 단위질량 당 Cd 동위원소 비는 각 보정방법별로 3.54 ~ 3.67 $\epsilon\text{Cd}/$

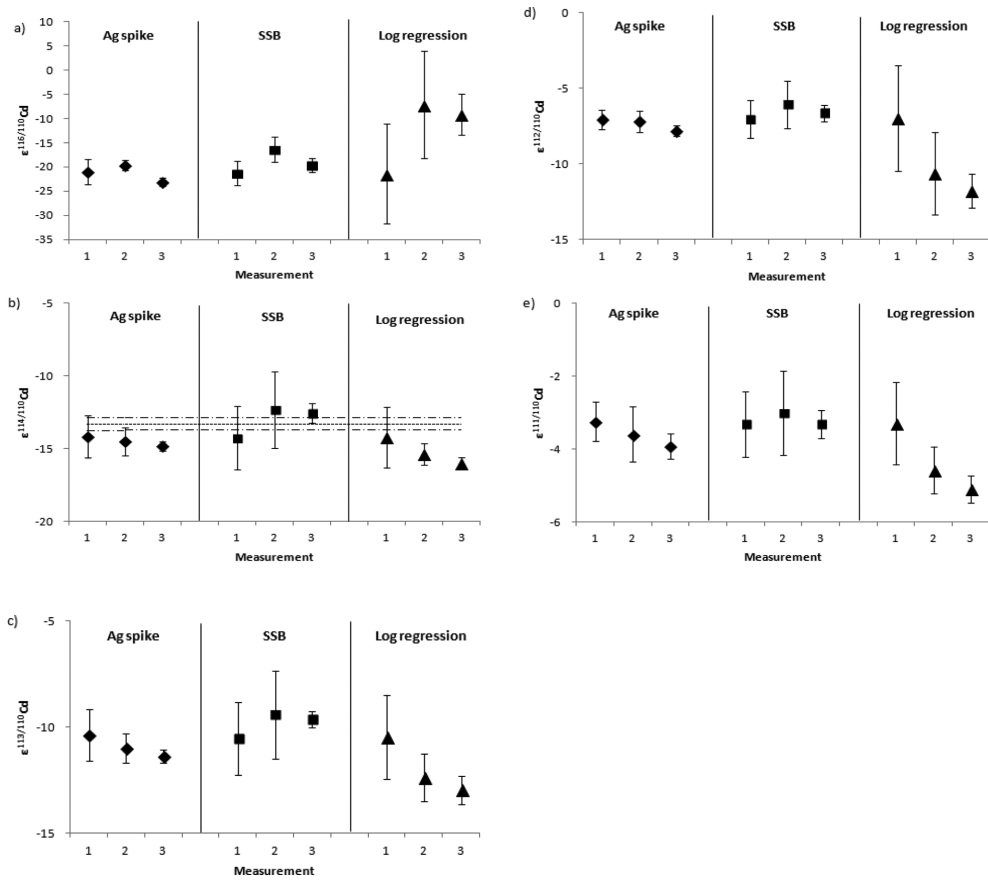


Fig. 2. Cd isotope ratios of BAM I012 related to NIST SRM 3108 Cd SRM corrected by internal standard spike, SSB and log regression line (empirical) correction. Dotted line and dash-dot lines represent $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ values (mean \pm 2sd) reported by Abouchami *et al.* (2012)¹²⁾.

amu(은 내부 표준물질 첨가), 3.18~3.29 $\epsilon\text{Cd/amu}$ (SSB), 2.10~4.89 $\epsilon\text{Cd/amu}$ (log regression) 이었으며, 동위원소에 따른 분석 편차는 각각 0.0524 $\epsilon\text{Cd/amu}$ (은 내부 표준물질 첨가), 0.0474 $\epsilon\text{Cd/amu}$ (SSB), 1.0481 $\epsilon\text{Cd/amu}$ (log regression)으로 나타나, SSB 보정방법이 동위원소에 상관없이 일정한 값을 가지므로 확인하였다. 특히, ^{116}Cd 의 단위 질량당 동위원소비가 3.18 $\epsilon\text{Cd/amu}$ 로 다른 동위원소 비($^{111}\sim^{114}\text{Cd}$: 3.22~3.26)에 비해 차이가 나타났다. 이는 ^{116}Cd 동위원소의 자연준재비가 7.49%로 다른 동위원소에 비해 적기 때문에 상대적으로 분석 편차가 큰 것으로 생각된다. ^{116}Cd 의 동위원소 비를 제외할 경우, 단위 질량당 Cd 동위원소 비는 각각 3.63 ± 0.03 $\epsilon\text{Cd/amu}$ (은 내부 표준물질 첨가), 3.26 ± 0.03 $\epsilon\text{Cd/amu}$ (SSB), 4.25 ± 0.48 (log regression)으로, 첨가 및 SSB 보정방법을 적용했을 때 0.97%의 가장 작은 분석 편차를 나타내었다. 또

한, SSB 보정방법을 적용한 경우에 Abouchami *et al.* (2012)의 결과로부터 계산한 BAM I012의 단위질량당 Cd 동위원소 비(3.33 $\epsilon\text{Cd/amu}$)와 가장 근사한 값을 나타내었다.

3.4. 카드뮴 동위원소비 분석의 동질량 간섭원소 보정계수 산출

카드뮴의 동질량 간섭 동위원소(^{106}Pd , ^{108}Pd , ^{110}Pd , ^{113}In , ^{112}Sn , ^{114}Sn)와 이에 대한 보정 동위원소(^{105}Pd , ^{115}In , ^{118}Sn)의 분석값 으로부터 동질량 간섭 보정계수를 산출하였으며 모두 $R^2 = 1$ 의 상관계수를 보였다 (Table 5). Pd, In, Sn의 자연준재비로부터 산출한 보정계수를 이용하여 동질량 간섭을 보정할 경우, Pd의 영향은 90~98%로 과소평가 되는 반면, In과 Sn은 각각 111%, 103~111%로 과대평가 되는 것으로 나타났다. Pd은 간섭동위원소(^{106}Pd , ^{108}Pd , ^{110}Pd)에 비해 가

Table 5. Comparison of isobaric interference correction coefficients calculated by natural ratios and empirical ratios. The natural ratios lead to over/under estimations of isobaric interferences, compared with the empirical ratios

Interference	Natural ratios correction	Empirical ratios correction	Over/under estimation
^{106}Pd	$^{105}\text{Pd} * 1.2239$	$^{105}\text{Pd} * 1.2476 (R^2=1.0000)$	98 %
^{108}Pd	$^{105}\text{Pd} * 1.1850$	$^{105}\text{Pd} * 1.2623 (R^2=1.0000)$	94 %
^{110}Pd	$^{105}\text{Pd} * 0.5249$	$^{105}\text{Pd} * 0.5806 (R^2=1.0000)$	90 %
^{112}Sn	$^{118}\text{Sn} * 0.0402$	$^{118}\text{Sn} * 0.0361 (R^2=1.0000)$	111 %
^{114}Sn	$^{118}\text{Sn} * 0.0272$	$^{118}\text{Sn} * 0.0256 (R^2=1.0000)$	106 %
^{116}Sn	$^{118}\text{Sn} * 0.6001$	$^{118}\text{Sn} * 0.5841 (R^2=1.0000)$	103 %
^{113}In	$^{115}\text{In} * 0.0448$	$^{115}\text{In} * 0.0435 (R^2=1.0000)$	103 %

벼운 동위원소(^{105}Pd)를 보정동위원소로 사용하는 반면 In (^{113}In)과 Sn (^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{116}Sn)은 무거운 동위원소(^{115}In , ^{118}Sn)를 보정동위원소로 사용하므로, MC-ICP-MS 분석과정의 질량 편향으로 인해 동질량 간섭동위원소 중 무거운 동위원소의 간섭이 더 커진다는 것을 알 수 있다. 위와 같이 동질량 간섭원소의 질량 편향에 따른 보정효율 변화는 향후 다른 환경동위원소에 대한 연구 과정에서 실험적인 방법을 통해 정확한 보정계수의 산출이 필요함을 보여 준다.

4. 결 론

본 연구에서는 MC-ICP-MS를 이용하여 환경시료의 유해 중금속 원소들의 동위원소비를 분석하는 과정에서 발생하는 질량 편향 현상을 보정하기 위해, 기존에 보고된 내부표준물질 첨가 방법, 표준물질-시료 교차 분석 보정방법 그리고 로그선형 회귀직선 보정법을 납과 카드뮴의 동위원소비 측정에 적용한 결과를 비교하였다. 질량 편향 보정방법에 따른 NIST SRM 981 (Pb)의 Pb 동위원소비 분석 정확도는 내부 표준물질 첨가 보정과 SSB 보정방법으로 보정한 경우 -0.002 ($^{207/206}\text{Pb}$) ~ -0.035 ($^{208/204}\text{Pb}$) % 이었으나, 로그선형 회귀직선 보정방법을 적용한 경우에는 0.219 ($^{208/204}\text{Pb}$) ~ -2.160 ($^{207/206}\text{Pb}$) %의 차이를 보였다. 분석의 정밀도는 내부 표준물질 첨가보정과 SSB 보정방법으로 보정했을 때 0.025 ($^{206/204}\text{Pb}$) ~ 0.127 ($^{208/204}\text{Pb}$) % 수준인 반면, 로그선형 회귀직선 보정방법을 적용 시에는 1.265 ($^{207/204}\text{Pb}$) ~ 1.367 ($^{207/206}\text{Pb}$) % 로 분석 편차가 크게 나타났다. 내부 표준물질 첨가 보정, SSB 보정 및 로그선형 회귀직선 보정방법으로 보정한 BAM I012 Cd 표준용액의 $\epsilon^{114/110}\text{Cd}$ 값은 각각 -14.5 ± 0.7 , -13.0 ± 2.1 , -15.2 ± 1.8 로, 기존의 연구결과와 비교해 보면은 내부 표준물질 첨가방법이 가장 높은 정밀도를,

SSB 보정방법이 가장 높은 정확도를 보였다. 위로 보아, 납과 카드뮴 동위원소비 분석의 질량 편향 보정을 위하여 내부 표준물질 혹은 SSB 방법을 이용하여 보정하였을 때 더 정밀 정확한 값을 얻을 수 있었다. 그러나, 환경시료와 같이 분석 시 매질의 영향이 크게 나타날 수 있는 경우, 혹은 매질에 이미 내부 표준물질로써 첨가할 원소가 포함되어 있는 경우 내부 표준물질 첨가방법이나 SSB 보정방법은 적절하지 않을 수 있다. 따라서, 시료의 성분 특성에 따라 적절한 보정 방법을 선택하고, 컬럼 정제 등의 시료 전처리 방법을 도입함으로써 좀 더 정밀하고 정확한 결과를 얻을 수 있다. 로그선형 회귀직선 모델을 사용할 경우에는 납과 카드뮴 두 원소 모두 다른 보정방법을 적용한 경우에 비해 분석편차가 크게 나타났는데, 이는 다른 방법에 비하여 위 방법이 기기의 안정성에 더 큰 영향을 받았기 때문으로 추정된다.

카드뮴 분석에서 중요하게 고려해야할 동중원소에 의한 간섭효과를 보정하기 위해서 간섭동위원소의 자연 존재비와 실제 기기측정을 통해 얻은 비율을 사용하여 보정계수를 산출한 결과, 분석값으로부터 산출된 동질량 간섭 보정계수는 모두 $R^2 = 1$ 의 상관계수를 보였으며 자연존재비와 비교하여 원소 별로 최대 11 %까지 차이를 보였다. 산출된 보정계수 중 상대적으로 가벼운 Pd은 간섭효과가 과소평가되는 반면 무거운 In, Sn의 경우에는 간섭효과가 과대평가되는 것으로 보아, 기기 분석 중 질량 의존편향(mass dependent fractionation)으로 인한 간섭효과의 차이가 나타나는 것을 알 수 있었다. 위와 같이 동질량 간섭원소의 질량 편향에 따른 보정효율 변화는 향후 다른 환경동위원소에 대한 연구 과정에서 실험적인 방법을 통해 정확한 보정계수의 산출이 필요함을 보여 준다.

이상에서 살펴본 것과 같이 표준물질을 이용한 MC-ICP-MS의 질량 편향 보정방법은 내부 표준물질 첨가

보정방법, SSB 보정방법으로 적절한 수준까지 안정동위원소비를 얻을 수 있었다. 보다 정확하고 정밀한 동위원소비 결과를 얻기 위해서는 이중 동위원소 첨가법에 대한 환경시료 적용 연구가 추가적으로 수행되어야 할 것으로 보인다.

참고문헌

1. F. Albarède, P. Telouk, J. Blichert-Toft, M. Boyet, A. Agranier, and B. Neelson, "Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2004**, 68, 2725-2744
2. P. B. Tomascak, R. W. Carlson and S. B. Shirey, "Accurate and precise determinations of Li isotopic composition by multi-collector sector ICP-MS", *Chemical geology*, **1999**, 158, 145-154
3. A. J. Walder and P. A. Futeedman, "Isotopic ratio measurement using a double focusing magnetic sector analyser with an inductively coupled plasma as an ion source", *Journal of analytical atomic Spectrometry*, **1992**, 7, 571-575
4. A. J. Walder and N. Furuta, "high-precision lead isotope ratio measurement by inductively coupled plasma multi-collector mass spectrometry", *Analytical sciences*, **1993**, 9, 675-680
5. W. M. White, F. Albarède, and P. Télouk, "High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS", *Chemical Geology*, **2000**, 167, 257-270.
6. D. Vance and M. Thirlwall, "An assessment of mass discrimination in MC-ICPMS using Nd isotopes", *Chemical Geology*, **2002**, 185, 227-240.
7. N. S. Belshaw, X. K. Zhu, Y. Guo, and R. K. O'Nions, "High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry", *International Journal of Mass Spectrometry*, **2000**, 197, 191-195.
8. M. Rehkämper and A. N. Halliday, "Accuracy and long-term reproducibility of lead isotopic measurements by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry using an external method for correction of mass discrimination", *International Journal of Mass Spectrometry*, **1998**, 181, 123-133.
9. C. N. Maréchal, P. Télouk, and F. Albarède, "Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry", *Chemical Geology*, **1999**, 156, 251-273.
10. A. Cocherie and M. Robert, "Direct measurement of lead isotope ratios in low concentration environmental sample by MC-ICP-MS and multi-ion counting", *Chemical Geology*, **2007**, 243, 90-104
11. S. Ripperger and M. Rehkämper, "Precise determination of cadmium isotope fraction in seawater by double spike MC-ICPMS", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2007**, 71, 631-642.
12. W. Abouchami, S. J. G. Galer, T. J. Horner, M. Rehkämper, F. Wombacher, Z. Xue, M. Lambelet, M. Gault-Ringold, C. H. Stirling, M. Schönbacher, A. E. Shiel, D. Weis, and P. F. Holdship, "A common reference material for cadmium isotope studies - NIST SRM 3108", *Geostandards and geoanalytical research*, **2012**, 37(1), 5-17.
13. L. Yang, C. Peter, U. Panne, and R. E. Sturgeon, "Use of Zr for mass bias correction in strontium isotope ratio determinations using MC-ICP-MS", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2008**, 23, 1269-1274.
14. J. Meija, L. Yang, R. Sturgeon, and J. Mester, "Mass Bias Fractionation Laws for Multi-Collector ICPMS: Assumptions and Their Experimental Verification", *Analytical Chemistry*, **2009**, 81, 6774-6778
15. F. Albarède and B. Beard, "Analytical method for non-traditional isotopes", *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2004**, 55, 113-152
16. A. J. Pietruszka, A. D. Reznik, "Identification of a matrix effect in the MC-ICP-MS due to sample purification using ion exchange resin: An isotopic case study of molybdenum", *International Journal of Mass Spectrometry*, **2008**, 270, 23-30.