

다검출기 유도결합 플라즈마 질량분석기를 이용한 스트론튬 동위원소비 분석법 개선

이신우 · 박재선 · 박현우 · 황종연 · 김금희 · 정현미 · 최종우[†]

국립환경과학원 환경측정분석센터

Improving Strontium Isotope Ratio Analysis Using MC-ICP-MS

Sin-Woo Lee, Jaeseon Park, Hyun-Woo Park, Jong Yeon Hwang, Kumhee Kim,
Hyun-Mi Chung, and Jong-Woo Choi[†]

Environmental Measurement and Analysis Center, National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

Received October 12, 2018/Revised October 30, 2018/Accepted November 26, 2018

Strontium (Sr) commonly exists in rock, groundwater, soil, plants, and animals. The Sr isotope ratio offers important information as a tracer on nature because the Sr isotopic composition is not fractionated by any biological process in these ecosystems. Hence, Sr isotope ratio has been used in several studies on tracing the Sr source for contaminated sites and human migration. In this study, we developed a separation method for Sr content, and then improved Sr isotope analysis using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). A powdered rock standard (NIST 2710a) was used to determine the removal of interference elements (Rb and Ca) and the recovery rate of Sr content. The results ranged from 98% to 106%. Additionally, three standard samples (NBS 987, IAPSO and NIST 1486) were analyzed to evaluate the precision and accuracy of the results. The measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio for all the samples were consistent with the reported values, within an error. These results indicate that our established Sr separation and Sr isotope measurement methods are reliable and can hence be useful in the fields of environmental and forensic sciences.

Key words: Sr separation, Sr isotope ratio analysis, MC-ICP-MS

1. 서 론

과거에는 정밀한 동위원소 비율(isotope ratio) 측정은 주로 Thermal Ionization Mass Spectrometer(TIMMS)를 이용하였으나, 시료의 화학적인 전처리 과정이 복잡하고 분석시간이 오래 소요되는 단점이 있었다. Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry(MC-ICP-MS)는 비교적 화학적인 전처리 과정이 단순하고, 짧은 시간에 높은 정밀도를 갖으며 동위원소 비율의 측정이 가능하기 때문에 최근 여러 분야에서 역할이 점점 증가하고 있다.

스트론튬(Sr)은 총 4개의 동위원소(^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr 그리고 ^{88}Sr)로 구성되어 있으며, 스트론튬 동위원소비는

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 값으로 나타낸다.^{1,2)} 4개의 동위원소 중 ^{87}Sr 은 ^{87}Rb 의 베타붕괴에 의해서 형성이 될 수 있기 때문에, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 은 초기 Rb/Sr비에 따라 다르게 나타날 수 있다.³⁻⁵⁾ Rb과 Sr은 암석의 주원소로서 암석의 생성시기와 유형에 따라 Rb/Sr비가 차이를 보이며 암석의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비에 영향을 준다.⁶⁻⁸⁾ 처음 형성된 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 비는 자연과정(증발, 침전 그리고 생물학적 흡착)동안에 분별작용(fractionation)이 일어나지 않기 때문에^{1,9)} 물과 암석의 관계를 잘 보여줄 수 있으며,^{10,11)} 이를 이용한 하천 등 수계의 오염기원을 추적하는 연구들이 활발히 진행되고 있다.¹²⁻¹⁶⁾

또한, 스트론튬 동위원소는 인류의 지역성 및 이동을 연구하는데 매우 유용하다.¹⁷⁾ 인간의 식생활동에 영향을

[†]To whom correspondence should be addressed.

Table 3. Sr separation procedure using Sr resin

Procedure	Solution	Volume
Washing	DW	8 mL (4 mL × 2)
Washing	1 M HNO ₃	8 mL (4 mL × 2)
Washing	8 M HNO ₃	8 mL (4 mL × 2)
Conditioning	8 M HNO ₃	4 mL (4 mL × 1)
Sample loading	8 M HNO ₃	1 mL (1 mL × 1)
Rb removal	8 M HNO ₃	12 mL (4 mL × 3)
Ca removal	1 M HNO ₃	16 mL (4 mL × 4)
Sr elution	DW	8 mL (4 mL × 2)

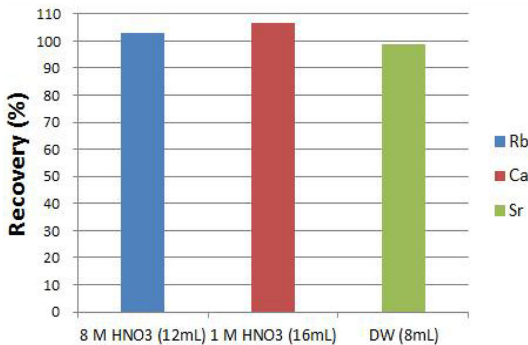


Fig. 1. Separation elution graph of Rb, Ca, and Sr elements showing 103%, 106% and 98% recovery, respectively.

각 100% 이상 추출되는 것을 확인하였으며, 그 다음 단계에서는 98%의 Sr 원소 회수율을 확인하였다(Fig. 1). 이는 본 연구의 Sr 원소분리법이 잘 정립되었으며 MC-ICP-MS로 분석시 질량 간섭을 최소화하여, 시료 내 순수한 Sr 원소의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr를 분석할 수 있다는 것을 의미한다.

3.2. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 분석

3.2.1. 농도별 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 결과

MC-ICP-MS로 분석가능한 시료의 최소 농도를 확인하기 위해 2종의 표준물질(NBS 987, IAPSO)을 농도별 (5, 25, 50, 100 and 200 µg/L)로 3개씩 제조하여, 원소분리를 한 후 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr값을 분석하였다. NBS 987는 50, 100, 200 µg/L의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr값이 0.01% 이하의 정밀도를 보이며 각각 0.710255±0.00011, 0.710269±0.00004, 0.710258±0.00003으로 나타났으며, 인증값(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=0.71034±0.00026)과 0.01% 범위 안에서 일치하였다(Fig. 2a). 또한, IAPSO는 50, 100, 200 µg/L의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr값이 0.01% 이하의 정밀도를 보이며 각각 0.709194±0.00005, 0.709288±0.00005, 0.709246±0.00001으로 나타났으며,

보고된 값(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=0.709210, n=10)²²과 0.01% 범위 안에서 일치하였다(Fig. 2b). 이는 본 연구에서 정립한 MC-ICP-MS의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 분석방법으로 최소 50 µg/L까지 신뢰성을 확보했다는 것을 의미하며, Sr이 적은 환경 시료에 대하여 정확한 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 분석이 가능할 것으로 기대된다. 또한, 기존에 MC-ICP-MS로 분석한 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 결과의 농도가 100 µg/L이었음을 고려한다면^{23,24} Sr 원소 정제에 의한 분석오차의 최소화로 50 µg/L까지 정확한 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 분석이 된 것으로 해석된다.

3.2.2. 표준물질 스트론튬 동위원소비 분석 결과

본 연구에서 정립한 스트론튬 동위원소비 분석법을 이용하여 분석된 4종의 표준물질(NBS 987, IAPSO, NIST 1486 and NIST 2710a)에 대한 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 결과를 나타내었다(Table 4). 본 연구에서 측정된 NBS 987의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr은 0.710251±0.00082 (n=20)로서 인증값(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.71034±0.00026)과 0.01% 범위 안에서 일치하였으며(Fig. 3), Thermo Scientific Neptune MC-ICP-MS를 이용한 연구 결과(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=0.710247±0.00011, n=24)^{23,24}와도 유사한 값을 보였다(Table 4). 해수 표준물질 IAPSO의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr은 0.709213±0.00005 (n=10)이었으며 Kramchaninov et al.(2012)²⁵이 보고한 결과(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=0.709210±0.00001, n=10)²²와 일치하였다. 암석 표준물질 중 NIST 1486의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr은 0.709224±0.000027(n=2)이었으며 Weber et al.(2017)²⁵이 보고한 결과(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=0.709285±0.000006, n=3)²⁵와 오차범위 내에서 일치하였다(Table 4). NIST 2710a의 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr은 0.710152±0.00001 (n=2)이었으며, 전세계적으로 보고된 결과가 없어 본 연구를 통하여 처음 도출된 것으로 확인되었다. 이러한 결과들은 본 연구에서 정립한 동위원소 분석법이 성공적임을 지시하며, 다양한 매체에 대하여 정확한 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr를 분석할 수 있다는 것을 시사한다.

4. 결 론

스트론튬 동위원소는 자연과정에서 분별작용이 일어나지 않기 때문에 오염원 및 인류의 이동의 추적자로서 활용될 수 있다. 본 연구에서는 정확하고 효율적인 스트론튬 동위원소비 분석을 위해 스트론튬 원소분리법과 동위원소 분석법을 정립하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

1. 정확한 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 분석을 위하여 Sr 원소 정제절차를 정립하였으며, 표준물질 NBS 987과 IAPSO의 분석 결과를 통해서 MC-ICP-MS를 이용한 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 분석시

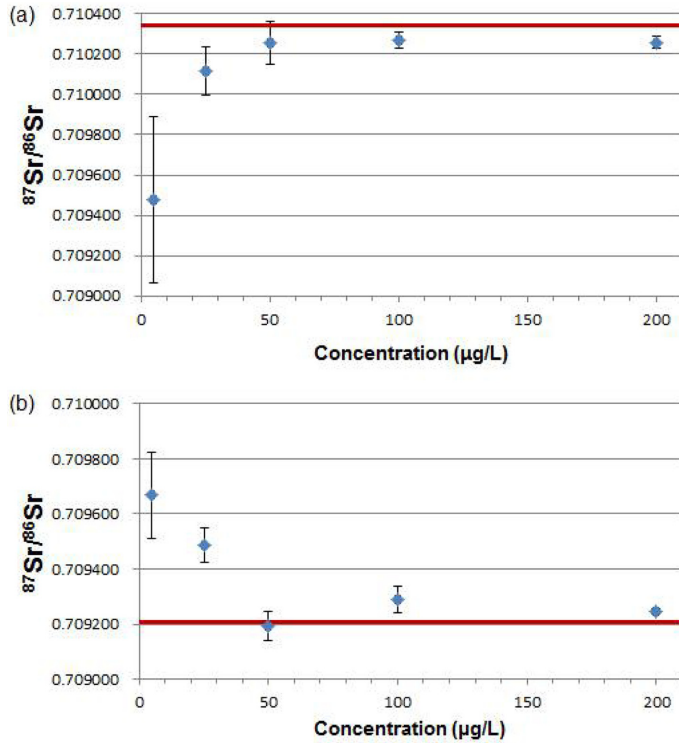


Fig. 2. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (n=3) in NBS 987 (a) and IAPSO (b) for various Sr concentrations (5, 25, 50, 100 and 200 $\mu\text{g/L}$). The red lines indicate the certified value (a) and reported value (b).

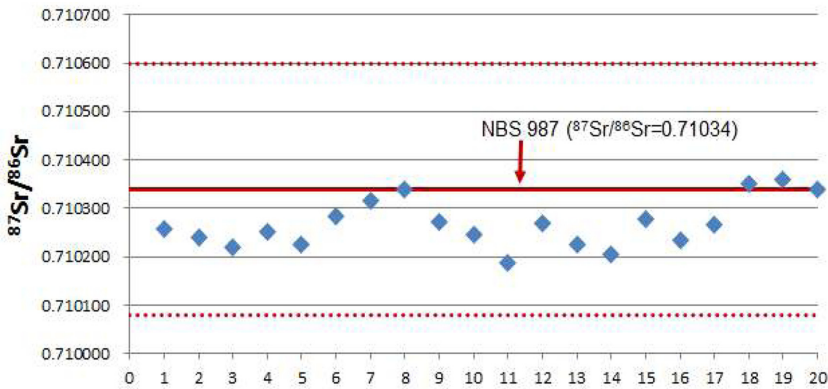


Fig. 3. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (n=20) of NBS 987. The red line indicates the certified value ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71034$) and the dotted lines are its minimum and maximum values. Both the precision and accuracy are less than 0.01%.

Table 4. The measured and reported $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of various standard materials

SRM Name	Measured value in this study	Reported value
NBS 987	0.710251 \pm 0.00082 (n=20)	0.710247 \pm 0.00011 (n=24)
IAPSO	0.709213 \pm 0.00005 (n=10)	0.709210 \pm 0.00001 (n=10)
NIST 1486	0.709224 \pm 0.00003 (n=2)	0.709285 \pm 0.00001 (n=3)
NIST 2710a	0.710152 \pm 0.00001 (n=2)	-

최소농도는 50 µg/L임을 확인하였다.

2. 분석된 스트론튬 표준물질(NBS 987)의 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 은 0.710251 ± 0.00082 ($n=20$)로서 인증값($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.71034 \pm 0.00026$)과 0.01% 범위 안에서 일치하였다.

3. 3종의 해수 및 암석 표준물질(IAPSO, NIST 1486 and NIST 2710a) 중, IAPSO와 NIST 1486의 측정된 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 은 기존 보고된 결과들과 오차범위 안에서 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 국립환경과학원(NIER) 연구 사업인 “환경 다매체 오염원 추적자 탐색 및 현장 적용기법 마련 연구(III)”에 일환으로 진행하였으며, 연구진들은 국립환경과학원의 지원에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- G. Faure, “Principles of isotope geology”, New York: Wiley, **1986**, 589.
- T. D. Price, L. Manzanilla, and W. D. Middleton, “Immigration and the ancient city of Teotihuacan in Mexico: A study using strontium isotope ratios in human bone and teeth”, *Journal of Archaeological Science*, **2000**, 27, 903-913.
- C. D. Frost, B. N. Pearson, K. M. Ogle, E. L. Heffern, and R. M. Lyman, “Sr isotope tracing of aquifer interactions in an area of accelerating coal-bed methane production, Powder River Basin, Wyoming”, *Geology*, **2002**, 30, 923-926.
- P. Budd, A. Millard, C. Chenery, S. Lucy, and C. Roberts, “Investigating population movement by stable isotope analysis: A report from Britain”, *Antiquity*, **2004**, 78, 127-141.
- L. E. Wright, “In search of Yax Nuun Ayiin I”, *Acnient Mesoamerica*, **2005**, 16, 89-100.
- T. D. Price, J. Wahl, and R. A. Bentley, “Isotopic evidence for mobility and group organization among Neolithic farmers at Talheim, Germany, 500 BC”, *European Journal of Archaeology*, **2006**, 9, 259-284.
- E. K. Thornton, S. D. Defrance, J. Krigbaum, and P. R. Williams, “Isotopic evidence for Middle Horizon to 16th century camelid herding in the Osmore Valley, Peru”, *International Journal of Osteoarchaeology*, **2011**, 21, 544-567.
- J. M. Kenoyer, T. D. Price, and J. H. Burton, “A new approach to tracking connections between the Indus Valley and Mesopotamia: Initial results of strontium isotope analyses from Harappa and Ur”, *Journal of Archaeological Science*, **2013**, 40, 2286-2297.
- J. D. Blum, E. H. Taliaferro, M. T. Weisse, and R. T. Holmes, “Changes in Sr/Ca, Ba/Ca and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between trophic levels in two forest ecosystems in the northeastern USA”, *Biogeochemistry*, **2000**, 49, 87-101.
- E. Petelet-Giraud, Ph. Negrel, and J. Casanova, “Variability of Sr-87/Sr-86 in water draining granite revealed after a double correction for atmospheric and anthropogenic inputs”, *Hydrological Sciences Journal*, **2003**, 48, 729-742.
- M. Barbieri, T. Boschetti, M. Petitta, and M. Tallini, “Stable isotope (^2H , ^{18}O and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy)”, *Applied Geochemistry*, **2005**, 20, 2063-2081.
- D. L. Phillips and J. W. Gregg, “Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources”, *Oecologia*, **2003**, 136, 261-269.
- L. N. Christian, J. L. Banner, and L. E. Mack, “Sr isotopes as tracers of anthropogenic influence on stream water in the Austin, Texas, area”, *Chemical Geology*, **2011**, 282, 84-97.
- Z. E. Peterman, J. Thamke, K. Futa, and T. Preston, “Strontium isotope systematics of mixing groundwater and oil-field brine at Goose Lake in northeastern Montana, USA”, *Applied Geochemistry*, **2012**, 27, 2403-2408.
- M. Zielinski, J. Dopieralska, Z. Belka, A. Walczak, M. Siepak, and M. Jakubowicz, “Sr isotope tracing of multiple water sources in a complex river system”, *Science of the Total Environment*, **2016**, 548, 307-316.
- A. Nigro, G. Sappa, and M. Barbieri, “Strontium isotope as tracers of groundwater contamination”, *Procedia Earth and Planetary Science*, **2017**, 17, 352-355.
- K. Szostek, K. Madrzyk, and B. Cienkosz-Stepanczak, “Strontium isotopes as an indicator of human migration – easy questions, different answers”, *Anthropological Review*, **2015**, 78, 133-156.
- B. L. Beard and C. M. Johnson, “Strontium isotope composition of skeletal material can determine the birth place and geographic mobility of humans and animals”, *Journal of Forensic Science*, **2000**, 45, 1049-1061.
- B. K. Neeson, M. J. DeNiro, M. J. Schoeninger, D. J. DePaolo, and P. E. Hare, “Effects of diagenesis on strontium, carbon, nitrogen, and oxygen concentration and isotopic concentration of bone”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1986**, 50, 1941-1949.

20. J. A. Ezzo, C. M. Johnson, and T. D. Price, "Analytical perspectives on prehistoric migration: A case study from east-central Arizona", *Journal of Archaeological Science*, **1997**, 24, 447-466.
21. G. Fortunato, K. Mumic, S. Wuderli, L. Pillonel, J. O. Bosset, and G. Gremaud, "Application of strontium isotope abundance ratios measured by MC-ICP-MS for food authentication", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2004**, 19, 227-234.
22. A. Y. Kramchaninov, I. V. Chernyshev, and K. N. Shatagin, "Isotope analysis of strontium by multicollector inductively-coupled plasma mass spectrometry: High-precision combined measurement of $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios", *Journal of Analytical Chemistry*, **2012**, 67, 1084-1092.
23. S. W. Lee, J. S. Ryu, and K. S. Lee, "Magnesium isotope geochemistry in the Han River, South Korea", *Chemical Geology*, **2014**, 364, 9-19.
24. B. Y. Song, J. S. Ryu, H. S. Shin, and K. S. Lee, "Determination of the source of bioavailable Sr using $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tracer: A case study of hot pepper and rice", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2014**, 62, 9232-9238.
25. M. Weber, F. Lugli, K. P. Jochum, A. Cipriani, and D. Scholz, "Calcium carbonate and phosphate reference materials for monitoring bulk and microanalytical determination of Sr isotopes", *Geostandards and Geoanalytical Research*, **2017**, 42, 77-89.