

란탄 레진법에서 용리액의 농도가 Nd 분리에 미치는 영향

이호민^{1*} · 이승구² · 다나카 쓰요시³

¹한국지질자원연구원 지질자원분석센터, ²한국지질자원연구원 국토지질연구본부,
³일본 나고야대학교 지구연대센터

The Effect of Eluent Concentration on the Separation of Nd with Ln-resin Method

Hyo-Min Lee^{1*}, Seung-Gu Lee², and Tsuyoshi Tanaka³

¹Geochemical Analysis Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea
²Geological Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea
³Center for Chronological Research, Nagoya University, Nagoya 464-8002, Japan

요 약: 희토류 원소는 암석의 분화과정을 연구하는데 있어서 매우 중요한 자료가 된다. 이 중 Sm, Nd은 암석의 연대측정 및 지각의 진화 연구 등 지구화학적 연구 분야에 유용하게 사용되어지는 원소로, 이를 위해선 고순도 원소 분리가 필수적이다. 그러나 Nd 분리를 위해 널리 사용되고 있는 란탄 레진과 0.25 M HCl을 이용한 원소 분리법을 이용할 경우, Ce를 완전히 제거할 수 없었다. 따라서 이 기술보고에서는 Nd를 분리해 내는데 있어서 란탄 레진법을 이용할 경우, 용리액 농도를 0.25 M HCl보다 더 희석시킨 0.15 M HCl로 변화시켰을 때 Nd와 Ce의 분리가 더 효율적인 지를 비교 검토하고자 하였다. 그 결과, 0.15 M HCl의 경우 0.25 M HCl 보다 용리액을 다량으로 사용하면서도 Ce와 Nd의 분리에 있어서는 효과적이지 않았다. 이는 란탄 레진법에서 용리액의 농도를 낮추어도 Nd의 분리 효율이 더 증가되지 않음을 의미한다.

핵심어: 란탄 레진법, 희토류 원소, 용리액 농도, 원소 분리

Abstract: The rare earth element(REE)s play an important role in understanding of rock formation and evolution because of their similar geochemical behaviors. Sm and Nd are more useful than other REEs because Sm-Nd isotopic system has important applications for geochemical interpretation like age dating and crustal evolution. These studies require a chromatographic technique for Sm and Nd separation from the geological samples. Ln-resin method using 0.25 M HCl as the eluent is widely used for Nd separation. However, this technique has a disadvantage of the poor elemental selectivity that the Nd fraction contains Ce as a tailing of the previous fraction. This technical report is a comparison study on the effect of eluent concentration between 0.25 M HCl and 0.15 M HCl on the separation of Nd with Ln-resin method for improving the technique of Nd separation. The results showed that the separation of Ce and Nd using 0.15 M HCl as the eluent was not effective compared to the separation using 0.25 M HCl. In this experiment, we could confirm that the dilution of eluent might not be effective on the high purity separation of Nd with Ln-resin method.

Keywords: Ln-resin method, Rare earth elements, Eluent Concentration, Separation

서 론

Sm-Nd계는 지구 및 태양계의 생성 및 진화와 관

련하여 지구화학적-우주화학적으로 매우 유용하게 활용되는 방사성 동위원소계이다(Dickin, 2005; Bouvier *et al.*, 2008; Caro and Bourdon, 2010). 이 Sm과 Nd은 Sc, Y 및 원자번호 57번인 La에서 71번인 Lu 까지 총 17개 원소로 된 희토류원소중의 하나로서, 서로 간에 물리적-화학적 성질이 매우 유사하기 때문

*Corresponding author
Tel: +82-42-868-3661
E-mail: hmlee@kigam.re.kr

에 암석의 분화과정을 연구하는데 있어서 매우 중요한 자료가 된다(Rollinson, 1993). 그리고 Sm-Nd 동위원소계를 이용한 암석의 연대측정 및 지각의 진화와 같은 지구화학적 연구활용은 열이온화 질량분석기(Thermal Ionization Mass Spectrometer, TIMS), 다중 검출기 유도결합플라즈마 질량분석기(MC-ICP-MS)와 같은 분석 장비를 이용한 Nd, Sm의 동위원소비 측정에 의해 이루어진다(Tanaka *et al.*, 1987; Tanimizu and Tanaka, 2002; Makishima, 2008; Guo *et al.*, 2010; Murphy *et al.*, 2010). 이와 같은 동위원소 지구화학적 연구를 위해서는 관심원소의 고순도 단계분리가 매우 중요한 기본 요건이 된다. 그러나 희토류 원소들은 화학적 성질이 비슷하기 때문에 이들의 고순도 분리가 매우 어려운 것으로 알려져 있고, 이로 인해 각각의 동위원소 측정시 동일 질량을 갖는 동중원소들의 영향을 많이 받는다. 따라서 희토류 원소 각각에 대한 정확한 동위원소비를 측정하기 위해서는 같은 희토류 원소군에 속한 다른 원소들의 간섭이 없도록 원소별로 고순도의 분리가 이루어져야 한다. 한 예로서 Nd는 ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{144}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd , ^{148}Nd , ^{150}Nd 의 동위원소로 구성되어 있고, Sm은 ^{144}Sm , ^{147}Sm , ^{148}Sm , ^{149}Sm , ^{150}Sm , ^{152}Sm , ^{154}Sm 로 구성되어 있어, 분리가 불완전하게 되면 ^{144}Nd , ^{147}Nd , ^{148}Nd 은 각각 동중량인 ^{144}Sm , ^{147}Sm , ^{148}Sm 의 영향을 받게 된다. 특히 지질시료에서 Ce의 함량은 Nd의 함량에 비해 대체적으로 2배이상 높기 때문에 자연계내 존재도가 11.114%인 ^{142}Ce 은 동일한 질량을 갖는 존재도 27.152%의 ^{142}Nd 의 동위원소 측정시 직접적으로 영향을 미칠 수 있다(Berglund and Wieser, 2011). 그러므로 관심원소에 대한 초고순도의 원소 분리가 이루어지지 못한다면, 관심원소의 동위원소비 측정시 동일한 질량을 갖는 다른 동위원소에 의한 간섭으로 인해 각 원소들의 정확한 존재비를 얻을 수 없다. 따라서 분리에 관계된 용리액의 종류와 농도, 흘림 속도, 레진 입자의 크기 등에 최적 조건을 찾아 원소들 간의 분리 효율을 높이고자 하는 노력이 필요하다. 관심원소의 고순도 분리는 일반적으로 이온교환 수지와 용리액을 이용한 크로마토그래피법이 널리 이용되며, 이는 Aldrich *et al.*(1953)에 의해 처음으로 이루어졌다. 이후 Nd 동위원소비를 측정하기 위한 크로마토그래피법의 보완이 이루어졌다(Richard *et al.*, 1976; Míková and Denková, 2007). Richard *et al.*(1976)은 HDEHP(2-ethylhexyl orthophosphoric acid)

와 0.3 M HCl을 이용한 Nd 동위원소 측정에서 ^{142}Nd 에 대한 ^{142}Ce 의 간섭보정을 위해 0.08% 정도의 $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}$ 보정을 수행하였다고 언급하였다. 하지만 Richard *et al.*(1976)의 방법은 ^{142}Ce 의 간섭뿐만 아니라 Nd분리에 사용되는 0.3 M HCl의 사용량이 40 mL에 달하기 때문에, 최근에는 지구과학 시료로부터의 일반적인 희토류원소 분리 방법으로는 란탄 레진법과 HIBA(Hydroxy Isobutyric Acid)를 이용한 원소 분리 방법들이 주로 활용되고 있다(Pin and Zalduegui, 1997; Míková and Denková, 2007; Tazoe *et al.*, 2007; Hirahara *et al.*, 2009; Cheong and Kwon, 2010). Pin and Zalduegui(1997)은 란탄 레진과 염산의 농도 차이를 이용한 희토류원소 분리에서 0.25 M HCl이 Nd를 분리하는데 효율적임을 보여주고, 이후 많은 연구자들이 Pin and Zalduegui(1997)의 실험결과를 토대로 Nd 분리를 위해 0.25 M HCl을 용리액으로 사용하고 있다(Míková and Denková, 2007; Yang *et al.*, 2010). 이들의 연구결과에 의하면, Nd 포집 구간에서 Sm은 검출되지 않았지만, Pr은 약 15%, Ce은 1% 이하로 검출된다. 이는 Nd의 분리가 완벽하게 이루어지지 않아, Ce의 함량이 높은 시료에서는 ^{142}Ce 의 간섭이 클 수 있다는 것을 의미한다. 또한 Lee *et al.*(2012)에 의하면 한국지질자원연구원 뿐만 아니라 한국기초과학지원연구원, 극지연구소에서 사용하고 있는 0.25 M HCl에서의 란탄 레진법 용리곡선(elution curve)에서도 Ce과 Nd의 분리가 완벽하게 이루어지지 않고 있다. 일반적으로 용리액의 농도가 낮으면, 높은 농도의 용리액에 의한 원소분리와 비교할 때 관심원소에 대해 더 많은 양의 용리액을 사용하게 되지만, 인접한 원소에 의한 간섭이 더 약화 될 수 있다. 따라서 이 기술보고에서는 Ce, Sm, Nd을 좀 더 완벽히 분리해 내기 위해 Pin and Zalduegui(1997)이 제시한 0.25 M HCl 용리 농도 이외에, 용리액의 농도를 0.15 M HCl로 변화시키는 실험을 통하여, 용리액의 희석이 Nd에 대한 Ce의 간섭을 더 많이 제거하고 아울러 Nd의 회수율도 향상시킬 수 있는지 확인하고자 하였다. 최근 우리나라의 지구과학관련 각 연구기관에 ICP-MS, MC-ICP-MS 혹은 TIMS와 같은 동위원소지구화학 연구관련 장비가 많이 보급되어 직접 시료처리에 의한 실험을 시도할 수 있는 기회가 많아지고 있다. 따라서 이 기술보고는 Nd 동위원소를 이용한 지구화학적 연구를 직접적으로 시도해보고자 하는 연구자들

특히 지구화학을 공부하고자 하는 대학원생들에게 동위원소 지구화학 연구를 위한 시료처리법과 컬럼분리법을 설계하는데 도움을 줄 수 있을 것이다.

실험 방법

시료 및 시약

실험에 사용한 시료는 미국지질조사소(USGS)의 화강암 표준 시료인 GSP-2와 현무암 표준 시료인 BCR-2이었으며, 초순수 탈 이온수(18.2 MΩ, Millipore Corp.)와 초순수 시약들(Merck사의 ULTRAPUR grade 염산, Fisher Scientific사의 OPTIMA™ grade 불산과 과염소산)을 사용하였다.

분리 컬럼은 내경 5 mm, 총길이 270 mm의 석영관을 사용하였으며, 1차 컬럼 분리에 사용된 양이온 교환수지는 DOWEX® 50WX8(100~200 mesh)이었다. 1차 분리된 희토류 원소들로 부터 Sm, Nd를 분리하기 위한 2차 컬럼 분리에는 Eichrom Technologies사의 Ln-resin을 사용하였으며, 측정에는 한국지질자원연구원의 ICP-MS(NexION™ 350X, PerkinElmer)를 이용하였다.

시료분해

표준암석시료의 산 분해를 위해 미국 Savillex사의 테플론 바이알에 암석시료와 혼합산(불산+질산)을 넣은 다음 뚜껑을 닫은 후, 가열판(hot plate)에서 140°C로 48시간 동안 가열시켰다(Fig. 1). 그리고 가열 도

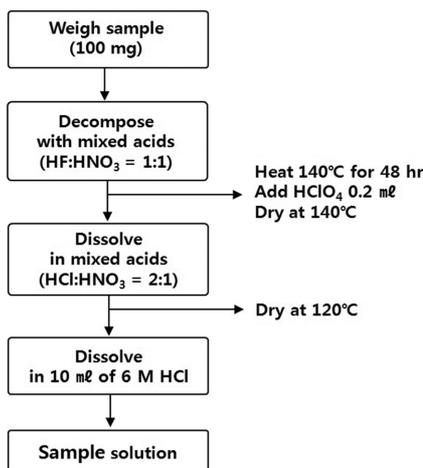


Fig. 1. Flow chart of the sample decomposition using mixed acids.

중, 초음파 세정기에서 5분간 초음파를 가하여 준 후, 다시 가열판에서 140°C로 가열시켰다. 48시간 가열 후, 과염소산을 0.2 mL씩 넣어 잘 섞은 후, 가열판에서 건조시켰다. 그리고 다시 왕수(염산 2: 질산 1)로 분해시켜 재차 건조 시키고, 6 M HCl 10 mL로 시료를 녹여, 그 중 1 mL씩 취하여 실험에 사용하였다.

원소 분리 컬럼

산 분해한 시료를 건조 시킨 후, 2.5 M HCl로 용

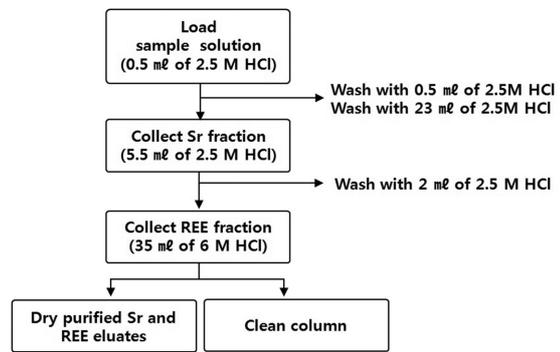


Fig. 2. The extraction chromatographic procedure to separate Sr and REE by cation exchange resin column method.

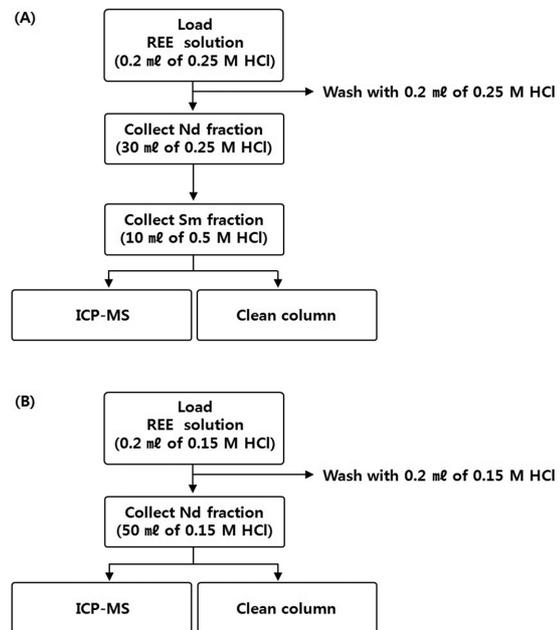


Fig. 3. The extraction chromatographic procedure to separate Sm and Nd by Ln resin column method. (A) 0.25 M HCl, (B) 0.15 M HCl.

해하여, 이를 양이온 컬럼(DOWEX 50W-X8, 100~200 mesh)에 로딩하였다. 주성분 원소들을 먼저 제거하고 Sr를 분리해 낸 후, 다시 6 M HCl을 이용하여 희토류원소들만 1차로 분리해냈다(Fig. 2). 이때 총 35 mL의 용출액을 취하였다. Nd, Sm의 분리 실험은 1차 양이온 컬럼에서 분리해낸 시료를 다시 HDEHP로 코팅된 테플론분말법인 란탄 레진법을 이용하여 가벼운 원소부터 분리해냈다. 본 실험에서는 희토류 원소 시료를 로딩한 다음 0.2 mL만을 버리고, 0.15 M HCl은 1 mL 씩 50개 시료를 취하고, 0.25 M HCl은 1 mL 씩 30개 그리고 0.5 M HCl 1 mL 씩 10개 시료를 취하였다(Fig. 3).

용리액 농도에 따른 희토류 원소 분리 비교

0.25 M HCl 용액

용출액 측정 결과, Nd의 동위원소비 측정시 직접적으로 영향을 미칠 수 있는 Sm은 잘 분리되었지만, Ce은 분리가 완벽하게 이루어지지 않았다(Fig. 4). 이는 Ce이나 Nd의 동위원소비 측정시 원소 상호간의 간섭으로 인해 정확한 존재비를 결정하기 어렵다는 뜻이다. 그러나 BCR-2와 GSP-2의 Nd 동위원소비 측정 결과, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 의 값이 각각 0.512623 ± 9 ($2\sigma\text{SE}$), $0.511356 \pm 8(2\sigma\text{SE})$ 으로 추천값 범위인

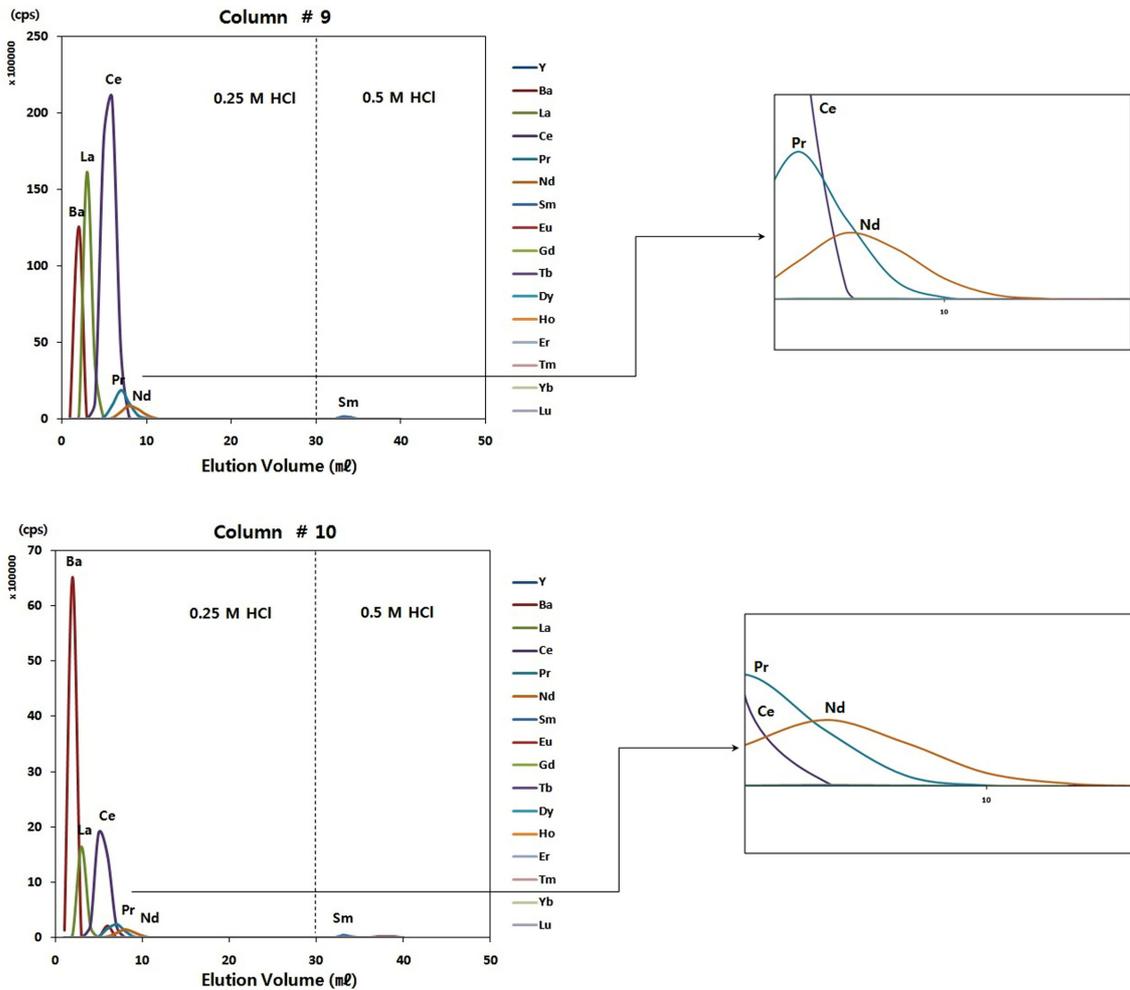


Fig. 4. Elution curves of interference elements and Nd from Ln resin column with 0.25 M HCl. Column # 9 : GSP-2, Column # 10 : BCR-2.

0.512624~0.512641, 0.511352~0.511353과 에러 범위 내에서 일치하는 것을 알 수 있다(Raczek *et al.*, 2003). 이는 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 의 값을 측정하고자 할 경우에는 주변 원소의 동위원소로부터의 간섭이 없기 때문에 0.25 M HCl을 사용해서 분리해도 크게 문제가 되진 않는다는 의미이다.

0.15 M HCl 용액

Nd의 고순도 원소 분리를 위해 저농도인 0.15 M HCl로 분리를 실시하였다. 그러나 0.15 M HCl로 분리하였을 때, 용리곡선에서 Nd의 피크가 뚜렷하지 않았으며 tail이 너무 길게 나타났다(Fig. 5). 또한 Ce

의 tail도 상당히 길게 이어져 Nd와 함께 검출되었다. 이는 Nd의 분리가 전혀 되지 않았다는 의미이다. 따라서 0.25 M HCl이 0.15 M HCl 보다 Nd를 효과적으로 분리 한다는 것을 알 수 있다.

요약 및 결론

이 기술 보고에서는 1차 분리된 희토류 원소들로부터 란탄 레진법에 의하여 Sm, Nd를 분리해 내고, 용리액 농도가 분리에 미치는 영향을 비교검토 하였다. 일반적으로, 0.25 M HCl로 분리한 경우, Nd의 동위원소비 측정시 직접적으로 영향을 미칠 수 있는

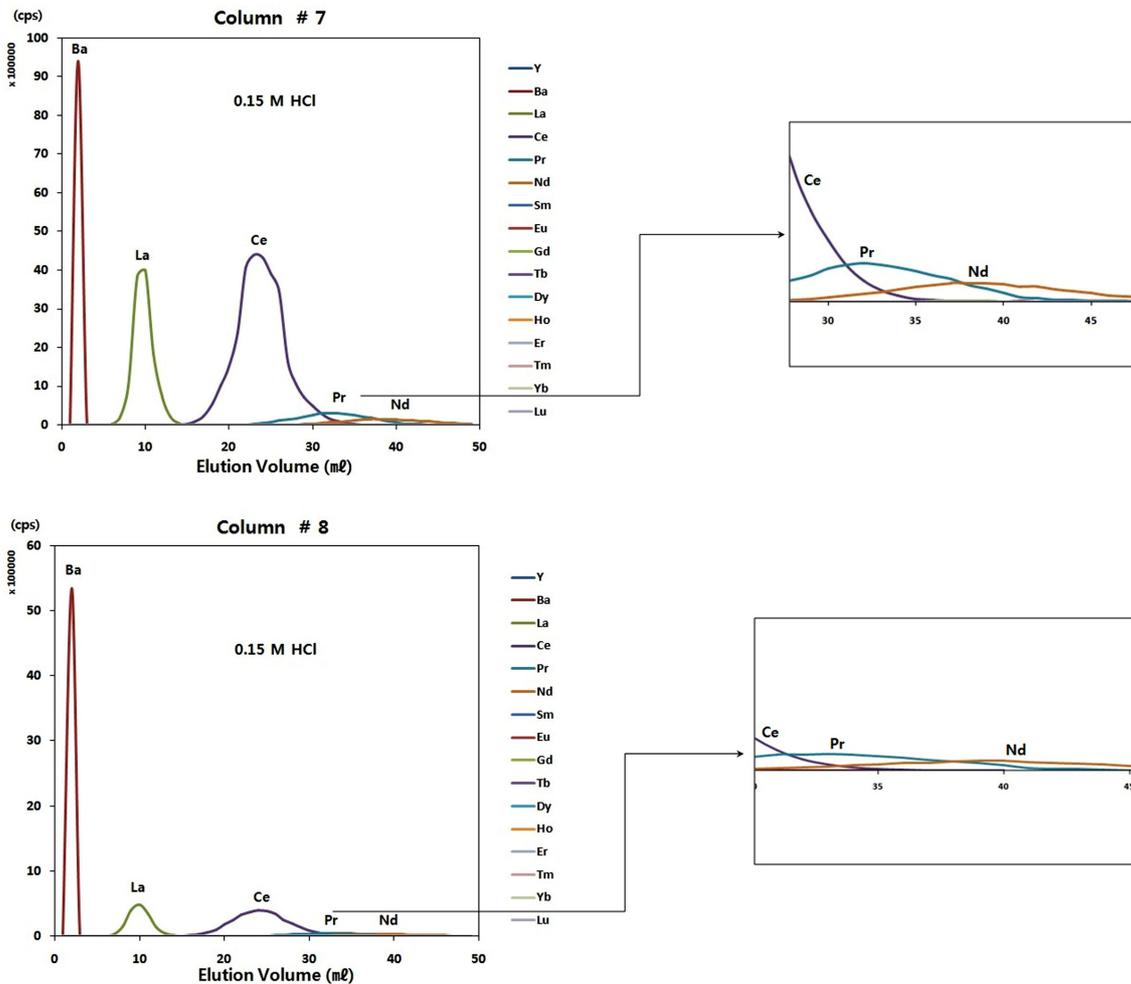


Fig. 5. Elution curves of interference elements and Nd from Ln resin column with 0.15 M HCl. Column # 7: GSP-2, Column # 8 : BCR-2.

Sm은 잘 분리 되었지만, Ce은 분리가 완벽하게 이루어지지 않는다. 따라서 Ce의 간섭을 최소화한 Nd의 고순도 원소 분리를 위해 저농도인 0.15 M HCl로 분리를 시도하였다. 그러나 0.15 M HCl로 분리하였을 때, 용리곡선에서 Nd의 피크가 뚜렷하지 않았으며 Ce 또한 상당히 길게 이어져 Nd과 함께 검출되었다. 이는 저농도인 0.15 M HCl 보다는 0.25 M HCl이 Nd을 효과적으로 분리한다는 것을 확인해주는 결과로, 란탄 레진법에서는 용리액의 농도를 낮추어도 분리 효율을 증가시킬 수 없었다는 것을 의미하는 것이다. 따라서 ^{146}Sm - ^{142}Nd 동위원소계를 활용하고자 하는 경우, 란탄 레진법의 경우 Ce의 간섭을 완전히 제거하기 위한 새로운 프로토콜의 개발이 필요하다고 본다. 혹은 란탄 레진법보다는 전처리시간이 많이 소모되긴 하지만 Ce의 간섭이 거의 없는 HIBA 분리법을 사용하는 것이 효율적일 수 있다.

사 사

이 연구는 한국지질자원연구원의 주요사업인 “지질 자원물질 시험·감정·분석 지원 및 응용연구”의 지원을 받아 수행되었다. 본 기술보고에 대해 유익한 조언을 해주신 한국기초과학지원연구원 정연중 박사님과 익명의 심사위원님께 감사드립니다.

References

- Aldrich, L.T., Doak, J.B., and Davis, G.L., 1953, The use of ion exchange columns in mineral analysis for age determination. *American Journal of Science*, 251, 377-387.
- Berguland, M. and Wieser, E., 2011, Isotopic composition of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83, 397-410.
- Bouvier, A., Vervoort, J.D., and Patchett, P.J., 2008, The Lu-Hf and Sm-Nd isotopic composition of CHUR: constraints from unequilibrated chondrites and implications for the bulk composition of terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters*, 273, 48-57.
- Caro, G. and Bourdon, B., 2010, Non-chondritic Sm/Nd ratio in the terrestrial planets: consequences for the geochemical evolution of the mantle-crust system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 3333-3349.
- Cheong, C-S. and Kwon, S-T., 2010, Calibration of Sm-Nd Mixed Spike by Teflon Powder Method. *Journal of Analytical Science and Technology*, 1, 30-36.
- Dickin, A.P., 2005, *Radiogenic isotope geology*. 2nd ed. Cambridge University Press, 70-100p.
- Guo, F., Fan, W., Li, C., Miao, L., Zhao, L., and Li, H., 2010, Sr-Nd-Pb isotope mapping of Mesozoic igneous rocks in NE China: constraints on tectonic framework and Phanerozoic crustal growth. *Lithos*, 120, 563-578.
- Hirahara, Y., Takahashi, T., Miyazaki, T., Vaglarav, B.S., Chang, Q., Kimura, J-I., and Tatsumi, Y., 2009, Precise Nd isotope analysis of igneous rocks using cation exchange chromatography and thermal ionization mass spectrometry (TIMS). *JAMSTEC-R IFREE Special Issue*, 65-72.
- Lee, S-G., Lee, H-M., Asahara, Y., Lee, M-J., Choo, M.K., and Lee, S.R., 2012, Ln-resin and HIBA Method for La-Ce and Sm-Nd Isotope Measurement. *Journal of the Petrological Society of Korea*, 21, 4, 431-439.
- Makishima, A., Nath, B.N., and Nakamura, E., 2008, New sequential separation procedure for Sr, Nd and Pb isotope ratio measurement in geological material using MC-ICP-MS and TIMS. *Geochemical Journal*, 42, 237-246.
- Miková, J. and Denková, P., 2007, Modified chromatographic separation scheme for Sr and Nd isotope analysis in geological silicate samples. *Journal of Geosciences*, 52, 221-226.
- Murphy, D.T., Brandon, A.D., Debaille, V., Burgess, R., and Ballentine, C., 2010, In search of a hidden long-term isolated sub-chondritic $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ reservoir in the deep mantle: Implications for the Nd isotope systematics of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 738-750.
- Pin, C. and Zalduegui, J.F.S., 1997, Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta*, 339, 79-89.
- Raczek, I., Jochum, K.P., and Hofmann, A.W., 2003, Neodymium and strontium isotope data for USGS reference materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, GSP-1, GSP-2 and eight MPI-DING reference glasses. *Geostandards Newsletter*, 27, 173-179.
- Richard, P., Shimizu, N., and Allègre, C.J., 1976, $^{143}\text{Nd}/^{146}\text{Nd}$, A natural tracer: An application to oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 31, 269-278.
- Rollinson, H.R., 1993, *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Longman, UK, 133-134p
- Tanaka, T., Shimizu, H., Kawata, Y., and Masuda, A., 1987, Combined La-Ce and Sm-Nd isotope systematics in petrogenetic studies. *Nature* 327, 113-117.
- Tanimizu, M. and Tanaka, T., 2002, Coupled Ce-Nd isotope systematics and rare earth elements differentiation of the moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 4007-4014.
- Tazoe, H., Obata, H., Amakawa, H., Nozaki, Y., and Gamo,

- T., 2007, Precise determination of the cerium isotopic compositions of surface seawater in the Northwest Pacific Ocean and Tokyo Bay. *Marine Chemistry*, 103, 1-14.
- Yang, Y-h., Zhang, H-f., Chu, Z-y., Xie, L-w., and Wu, F-h., 2010, Combined chemical separation of Lu, Hf, Rb, Sr, Sm and Nd from a single rock digest and precise and accurate isotope determinations of Lu-Hf, Rb-Sr and Sm-Nd isotope systems using Multi-Collector ICP-MS and TIMS. 290, 120-126.
-
- 2015년 11월 24일 접수
2015년 12월 1일 심사개시
2015년 12월 17일 채택