

수소화물 생성에 의한 원자분광분석법의 원리와 응용

차기원 · 정영철

인하대학교 이과대학 화학과

(1996. 7. 12. 접수)

Principles and application of HG-AS

Ki-Won Cha and Young-Chul Jung

Department of Chemistry, Inha University, Incheon 401-751, Korea

(Received July 12, 1996)

수소화물 생성에 의한 원자분광분석법(hydride generation atomic spectroscopy)(HG-AS)의 원리와 응용에 관해 설명하였다. 서론에서는 수소화물 생성 방법의 발전 과정을, 각 절에서는 수소화물 생성의 원리, 수소화물을 이루는 원소, 그의 원자화, 이를 이용한 원자흡수, 원자형광, 원자방출분광법에 관해서 설명하였다. 마지막으로 수소화물 생성 원자분광법의 검출한계와 공기 안개화 생성 원자분광법의 검출한계를 비교하고 방해 과정에 관해서도 설명하였다.

1. 서론

1955년 Walsh에 의해 원자흡수분광법(AAS)이 소개되었다. 전통적인 불꽃 AAS로 Sb, As, Se, Te와 같은 원소를 정량하면 감도가 나쁘다. 이런 원소들의 분석선은 자외선 부분에 놓여 있으므로 일반적으로 사용되는 불꽃에 의해 흡수가 일어나 신호 대 잡음비(S/N)가 나쁘다(예를 들면 air-acetylene 불꽃을 사용하여 As를 분석할 때 193.7nm에서 62%가 불꽃기체에 의해 흡수된다.¹ 낮은 온도의 argon-hydrogen 불꽃을 사용하면 193.7nm에서 불꽃 바탕흡수가 15%까지 줄 수 있다. 그러나 이런 유형의 불꽃은 낮은 온도 때문에 분자흡수와 불완전한 염해리에 의한 방해 받는다. 전열 원자화 흡수분광법은 다른 문제점들이 있다.

탄소와 같은 특정한 물질에 의한 단파장에서 산란이 심하고 기질방해를 피할 수 없다. 또한 휘발성 원소, 즉 As와 Se 같은 경우 기질변형 과정이 없으면 탄화 또는 회화단계에서 분석손실이 일어날 수 있다.

1969년 Holak²는 As의 정량을 위해 잘 알려진 AsH₃ 생성방법(고전적인 Marsh 반응과 Gutzeit 방법)을 이용했다. Holak는 염산과 아연 반응에 의해 생성된 AsH₃를 액체질소 트랩에 모으고, 가열한 다음 질소가스를 통해 AsH₃를 air-acetylene 불꽃에 통과시켜 분석하였다. 시료에서 As를 분리하여 불꽃 속으로 유도하여 기질의 방해를 감소시키거나 제거할 수 있었다. 이 경우 수소화물 생성방법은 시료 도입과정에서 생기는 많은 문제점을 극복할 수 있었으나 불꽃물질에 의한 바탕흡수를 피할 수는 없었다.

수소화물 생성방법은 휘발성 금속 수소화물을 만들어 원자화 장치로 보내는 원자분광법이다. Holak의 발표 이후 수소화물 생성을 이용한 원소 분석에 관한 논문이 많이 발표되었다.

2. 금속 수소화물

2.1. 휘발성 수소화물 생성원소

수소화물 생성 원자분광분석법의 첫째 조건은 분석 원소들의 휘발성 금속 수소화물을 형성해야 되는 것이

다. 이런 수소화물을 형성하는 원소들은 주로 주기율표에서 4, 5 및 6족 원소들이다. 그리고 이들 원소의 분석선이 자외선 영역에 있다. 따라서 이들 원소들이 주로 수소화물 생성법에 의한 원자분광분석법으로 분석하는 데 적당하다. 예를 들면 Ge(265.1nm), As(193.7nm), Sb(217.6nm), Se(196.1nm), Pb(217.00nm), Bi(206.17nm), Te(214.28nm), 그리고 Sn(224.61nm) 등이 주로 분석된다. () 안의 값은 분석 파장이다.

2.2. HG-AS의 장점

원자분광분석에서 수소화물 생성법의 가장 큰 이점은, (i) 효과적인 선농축과 잠재한 기질 방해로부터 분석성분을 화학적으로 분리 가능한 점, (ii) 원자들이 광로에 오래(1초) 머무를 수 있는 점, (iii) 용액 도입시 공기역학적 안개화와 비교해서 아주 효율적인 시료 도입방법, (iv) 원자흡수분광법과 원자형광분광법, 그리고 원자방출분광법(AES)의 새로운 시료 도입 방법; (v) 자동화의 용이성(대개 연속 시스템) 등이다.

2.3. HG-AS의 단점

수소화물 생성의 몇 가지 단점을 보면, (i) 용액에 공존하는 물질에 의한 수소화물 생성 효율의 감소, (ii) 원자화 장치까지 수소화물의 도입에 앞서 액체질소 냉각 트랩과 같은 응축 장치나 balloon과 같은 포집 장치의 필요성, (iii) 최적의 수소화물 생성을 위한 산

과 환원제 시약 농도 조절의 필요성, (iv) 분석물의 두 가지 산화상태에 따라 감도의 차가 생기는 점(예를 들면 As(III, V), Sb(III, V), Se(IV, VI), Te(IV, VI)에서 산화상태에 따라 감도차가 생긴다. 따라서 이들은 산화상태를 선택해서 분석할 수 있는 가능성을 준다) 등이다.

3. 수소화물 생성반응

3.1. 금속수소화물

C, N, O, 그리고 할로젠 원소의 수소화물은 잘 알려져 있다.⁴⁵ 그리고 6족 원소들의 수소화물들은 원자분광법 분석에서 중요하다. 이들 수소화물들은 휘발성이며 적당한 기체로 원자흡수분광분석법(AAS), 원자형광분광분석법(AFS), 그리고 원자방출분광분석법(AES)의 원자화장치 또는 들뜸장치로 쉽게 이동할 수 있다. 몇 가지 수소화물 형성 원소들의 물리적 특성을 Table 1에 실었다.⁴

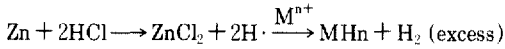
시료 용액들은 산성에서 환원제에 의해 분석 원소의 휘발성 수소화물이 생긴다. 그 수소화물은 argon-hydrogen 불꽃, 가열된 석영관 같은 원자화장치 또는 ICP, MIP와 같은 원자화 셀로 불활성 기체(대개 Ar 또는 N₂)에 의해 이동된다. 수소화물은 원자화장치에서 기체상의 금속 원자로 분해되고, AAS, AFS 또는 AES에 의해 측정된다.

Table 1. Physical properties of metallic hydrides of practical analytical importance

Element	Hydride	ΔH_f^0 at 25°C (Kcal/mole)	M.P. (°C)	B.P. (°C)
As	AsH ₃ (arsine)	15.9	-116.9	-62.5
Bi	BiH ₃ (bismuthine)	66.4	-	-22
Ge	GeH ₄ (germane)	21.6	-165.9	-88.5
Pb	PbH ₄ (plumbane)	59.7	-	-13
Sb	SbH ₃ (stibine)	34.7	-88	-18.4
Se	H ₂ Se	20.5	-65.7	-41.3
Sn	SnH ₄ (stannane)	38.9	-150	-51.8
Te	H ₂ Te	36.9	-51	-2.3

수소화물 생성반응

두 가지 중요한 반응에 의해 금속-수소화물이 생성된다. 초기의 방법은 Zn-HCl(또는 종종 H₂SO₄) 같은 금속-산 반응계이다.

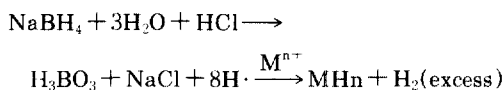


이 반응계는 Zn-SnCl₂-KI 방법이라 할 수 있으며, 이미 AsH₃ 생성에 널리 사용되어 왔다. 이런 환원계는 주로 AsH₃, SbH₃, 그리고 H₂Se의 3가지 수소화물의 형성에 사용되어 왔다. As(V), Sb(V), 그리고 Se(VI)는 산성 용액에서 KI와 SnCl₂에 의해 각각 As(III), Sb(III), 그리고 Se(IV)로 환원되고 금속 아연이 들어가면 그들의 수소화물과 과량의 수소가 방출된다. 몇몇 저자^{7,11,12}들은 Zn-HCl 환원계에서 KI와 SnCl₂의 영향에 관해 연구했다. Zn-HCl 반응계에서 최적의 HCl 농도는 As의 경우 1.5~3M, Sb의 경우 4~5.5M, 그리고 Se¹²의 경우 대략 5M로 보고되었다.

Zn-HCl 반응 이외에 다른 금속-산 반응이 연구되었다.²³⁻²⁵ Goulden과 Brooksbank²³는 AsH₃, SbH₃, H₂Se 생성에 Zn 대신 알루미늄 분말의 액상 slurry를 사용했다. Pollock과 West^{24,25}는 HCl, TiCl₃, 그리고 금속 Mg의 혼합물(즉, Mg-TiCl₃-HCl 반응)을 사용하여 AsH₃, SbH₃, 그리고 H₂Se 뿐만 아니라 BiH₃와 H₂Te도 생성하였다.

금속-산 반응의 중요한 단점은 단지 As, Sb, 그리고 Se(종종 Bi와 Te) 경우에만 사용할 수 있으며, 분석 시간은 환원 시간을 포함하여 분석이 완료되는데, 대개 10분 이상이 걸리기 때문에 대개의 경우 적당한 형태로(액화질소 온도에서 U-자관에 수소화물의 응축) 생성된 수소화물을 모아야 한다.

두번째 수소화물 생성방법은 NaBH₄-산(sodium tetrahydroborate) 반응계이다. 생성반응은 아래 반응식과 같다.



비록 NaBH₄가 전부터 유기합성에 사용되어 왔지만 이 시약이 처음으로 원자분광법에 이용된 것은 1972년이다.²⁵

Schmidt와 Royer²⁷는 AAS에서 As, Bi, Sb, 그리고 Se의 수소화물 생성을 위해 환원제로서 NaBH₄를 최초로 사용했다. 그 후 NaBH₄-산 반응은 Ge²⁵, Sn, 그리고 Te²⁸와 그 뒤 Pb¹⁹의 정량까지 확장되었다.

NaBH₄-산(대개 HCl) 환원계는 원소의 응용성, 오염, 반응 시간, 환원 수득률 등이 금속-산 환원계보다 우수하다. 따라서 NaBH₄-산 반응계는 금속-산 반응계보다 HG-AAS에 주로 사용된다. 대부분의 금속수소화물 형성의 반응 시간이 30초 이내에 이루어지므로 Thompson과 Thomerson¹⁹에 의해 설명된 포집장치가 필요 없다.

초기 연구에서는 반응 플라스크에 고체 NaBH₄ 분말을 넣어 사용하였으나, McDaniel³⁵ 등은 NaBH₄ 용액에 비해 이 방법은 단지 40~60%의 효과를 낸다는 것을 알아 냈다. 0.5%에서 10%까지 다양한 농도의 NaBH₄ 용액이 사용된다.^{19,26,35} NaBH₄ 용액은 NaOH나 KOH의 알칼리성에서 안정하지만 알칼리의 농도가 너무 높으면 안 된다. 대개 0.1~2%의 NaOH 또는 KOH의 농도에서 NaBH₄ 용액을 안정화시킨다. 몇몇 저자들^{47,48}은 NaBH₄ 용액이 불안정하므로 매일 준비해야 한다고 보고했다. 그러나 몇몇 연구자들은 NaBH₄ 용액을 0.45μm membrane filter⁴⁹를 통과시켜 거르거나, NaBH₄를 2% NaOH에 녹인 후 냉동기에 보관⁵⁰하면 몇 주 동안 안정하다고 보고하였다. NaBH₄-산 반응계에서 질산이나 황산이 어떤 경우^{37,42,51}에는 쓰이지만 염산이 주로 사용된다. 최적의 산도 범위는 대상 원소에 따라 다르다. As, Bi, Sb의 경우 1~9M, Ge는 1~3M, Pb나 Sn은 0.1~0.2M, Se는 2.5~5M, Te는 2.5~3.6M이다. Tartaric acid, malic acid, oxalic acid와 같은 유기산은 Ge, Pb, 그리고 Sn의 정량에 염산 대신 사용될 수 있다.^{43,51-54} 납의 수소화물 생성의 경우, NaBH₄-산 반응계에서 K₂Cr₂O₇, (NH₄)₂S₂O₈, 그리고 KMnO₄와 같은 산화성 시약을 넣음으로써 높은 감도를 얻었다.^{37,42,43}

형성된 수소화물은 Ar, N₂, He와 같은 운반 기체에 의해 용액에서 원자화장치로 직접 운반되거나(소위 "direct-transfer mode") 적당한 방법으로 포집하였다가 원자화장치로 운반된다.

3.2. Collection mode

초기에는 대부분은 수소화물 포집의 형태였다. 가압법^{6,7,51}과 고무풍선 포집법이 있었다. 금속-산 반응계는

수소화물 생성 반응이 완결되는 데 몇 분이 소요된다. 따라서 유리된 수소화물을 포집하여 가능한 한 짧은 시간에 검출기로 보내는 것이 유리하다.

Holak²는 처음으로 액체질소에서 U-자관에 수소화물을 응축하는 방법을 사용하였다. U-자관 냉각 트랩은 가열되고 수소화물은 즉시 검출계로 옮겨진다. 이런 포집방법은 AAS^{8,10,29,35,37,59~68}와 AES에서 이용되었다. 이 방법은 감응신호가 예리하기 때문에 분석물의 농축에 여전히 사용되고 있다. 대기압 MIP^{71,72}와 ICP^{69,70}에서는 금속 수소화물 생성시 생긴 과량의 수소 가스를 수소화물에서 분리하기 위해 응축계를 사용하여 왔다. 응축계는 생성물의 선농축계로 이용되고 있다.

3.3. Direct-transfer mode

환원제로서 NaBH₄가 사용된 후 직접-이동 방법이 널리 보급되었다. 이 방법은 방출된 수소화물의 포집이 필요 없이, 직접 원자화장치로 수소화물을 도입하게 된다.

수소화물이 천천히 발생하는 경우에 포집과정이 필요하고, 반면 매우 빠르게 형성되거나 기상에서 불안정한 수소화물은 원자화장치에 직접 이동되어야 한다. Chapman과 Dale⁴³은 AsH₃, BiH₃, 그리고 H₂Se는 포집이 필요한 반면 PbH₄, SbH₃, SnH₄, 그리고 H₂Te는 직접-이동 방식이 적합하다고 보고하였다.

3.4. 자동화계

위에서 이미 논의된 바와 같이 NaBH₄-산 반응계는 자동화의 용이성이 명백해진다. NaBH₄ 반응계의 빠른 반응속도는 수소화물의 생성을 신속하게 한다. 또 다른 중요한 이점은 As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, 그리고 Te의 수소화물이 이 반응에 의해 생성되는 점이다. NaBH₄에 의한 AAS^{40,45}와 플라즈마 AES^{51~53,55}법의 자동화가 이루어졌다.

지금까지 자동화된 계는 peristaltic pump³⁹계와 pressurized reagent pumping계^{40,45}이다. peristaltic pumping계가 더 일반적이다. pressurized reagent pumping계는 많은 제어가 있어야 되며 peristaltic pumping계는 조작이 간단하다.

4. 분석 방법

수소화물 생성법을 이용하는 원자분광분석법은 원자흡수분광법(Holak²), 원자형광, 그리고 플라즈마 원자방출 원자분광분석법이 이용되고 있다.

4.1. 원자흡수분광법

수소화물 생성법을 원자흡수분광법에 이용할 때 원자화장치로는 불꽃, flame-in-tube atomizer, 가열 석영관, 그리고 흑연로 등이 사용된다.

4.1.1. 불꽃

Holak² 등은 일반적인 air-acetylene 불꽃을 사용하였지만, N₂O-acetylene 불꽃^{10,100}과 같은 acetylene에 기초를 둔 불꽃을 사용하여 원자화했다. 자외선 파장에서 상대적으로 낮은 바탕흡수를 나타내는 argon-hydrogen 불꽃이 사용되기도 했다. 이런 불꽃의 단점은 수소화물 생성 과정에서 생긴 많은 양의 수소에 의한 불꽃의 섭동과 불꽃의 불안정성 때문에 흡수 특성에 변화를 일으키는 것이다.

4.1.2. Flame-in-tube atomizer

Siemer 등⁴⁷은 과량의 수소와 함께 방출되는 금속 수소화물을 T자형 석영관에 통과시켜 수소화물을 원자화하여 AAS로 분석하는 방법을 보고하였다.

소량의 산소를 수소화물과 같이 석영관에 통과시켜 연소하여 원자화를 한다. 연소 불꽃에 의해 내부적으로 가열되는 이런 유형의 석영관을 “관내불꽃(flame-in-tube)” 원자화장치라 한다. 이런 관내불꽃 원자화장치는, 그 후 oxygen-hydrogen 불꽃^{57, 76} 또는 air-hydrogen 불꽃^{60,61}을 사용하기도 했다. 이렇게 함으로써 광로에 원자들이 오래 머무를 수 있어 감도가 크게 증가된다.

Dědina와 Rubeška¹⁰⁴는 Oxygen-hydrogen 불꽃의 관내불꽃 원자화장치로 H₂Se의 원자화 메커니즘을 연구했다. 그들은 수소화물 원자화는 열분해에 의해서 일어나는 것이 아니라 불꽃 속에서 발생하는 H, OH와 같은 자유 라디칼에 의해 이루어짐을 알아 냈다. 그들의 이론에 따르면, 원자화 메커니즘은 아마도 H 라디칼과 다음 두 단계 반응에 의해 이루어지는 것으로 생각된다.



4.1.3. Flame-heated quartz tube

Schmidt 등²⁷은 argon-hydrogen 불꽃으로 외부에서 가열된 석영로관(quartz furnace tube)에 수소화물을 통과시켜 원자화하는 방법을 보고했다. 이 방법은 잡음(noise)을 제거할 수 있다. 석영관을 가열하는 데 argon-hydrogen 불꽃 대신 Thompson 등¹⁵은 air-acetylene 불꽃을 사용했다. 생성된 금속 수소화물은 질소 가스에 의해 관의 측면관을 통해 도입된다. 질소 가스의 흐름 때문에 과량의 수소가 관 끝에서 집화되는 것을 방지할 수 있었다.

이런 방법의 장점은 불꽃바탕흡수가 사실상 제거되어 원자화장치로서 argon-hydrogen 불꽃에서보다 감도가 매우 좋다.

4.1.4. Electrically heated quartz tube

Chu 등³은 처음으로 불꽃 대신 전기로 가열된 석영관을 사용했다. 생성된 금속수소화물은 Ar, N₂ 및 He와 같은 운반 기체에 의해 석영관으로 운반된다. 이 방법은 argon-hydrogen 불꽃 원자화법보다 두 배는 더 감도가 좋은 원자화 방법이다. 이 방법은 광로에 원자들이 보다 오래 머무를 수 있어 보다 낮은 검출한계와 훨씬 줄어든 잡음(noise)을 낸다. 이런 형태의 원자화 장치의 장점 중 하나는 온도 조절과 각 원소의 최적 온도를 얻을 수 있는 가능성이다. Fig. 1은 전기로 가열하는 석영관 원자화 장치이다.

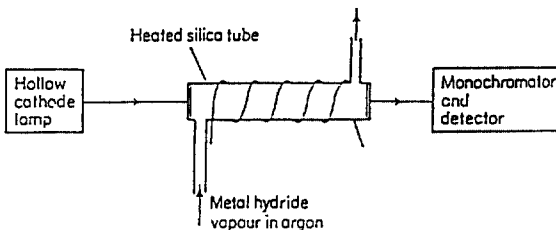


Fig. 1. The atomic cell in the hydride method.

Goulden 등²³은 전기로 가열된 석영관 내에 argon-hydrogen 불꽃을 통과시켜 As, Sb, Se를 정량하였다. 최근 Reamer 등^{38,117}은 Se 측정을 위해 900°C로 가열한 석영관에 air-hydrogen 불꽃을 통과시켰다. 이런 경우, 발생된 H₂Se는 불꽃과 가열된 노에 의해 원자화가 되고 예리한 흡수 신호를 낸다.

최근에 Welz와 Melcher¹¹⁶는 전기로 가열된 석영셀 안에서 일어나는 금속 수소화물 원자화 메커니즘은 열분해에 의해서 생기는 것이 아니라, oxygen-hydrogen 불꽃 원자화장치에서 이미 Dédina 등¹⁰⁴이 제안한 것과 같이 600°C 이상의 온도에서 산소와의 반응에서 형성된 수소 자유 라디칼과 금속 수소화물이 충돌하여 원자화된다는 결론을 얻었다.

Fig. 2는 수소화물 생성 원자분광분석을 할 수 있는 연속 흐름 주입계의 약도이다. 시료, HCl 및 NaBH₄

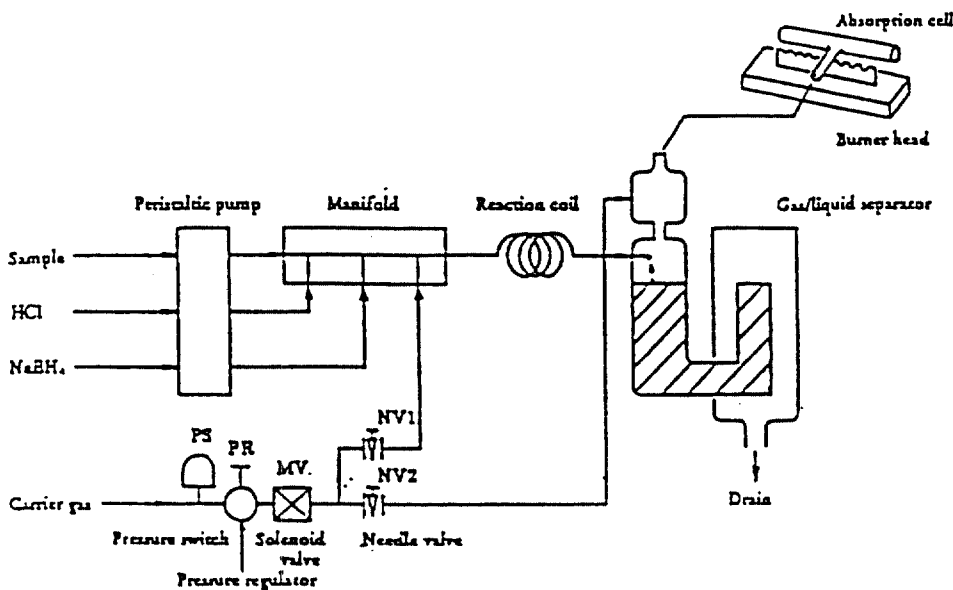


Fig. 2. Continuous flow injection system.

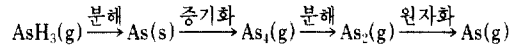
용액이 일정한 속도로 반응셀로 들어가고 발생된 금속 수소화물이 운반 기체인 N₂나 He에 의해 원자화셀로 운반된다.

4.1.5. Graphite furnace atomizer

수소화물을 원자화하기 위한 연소를 위한 흑연로 원자화장치를 처음 보고한 사람은 1973년의 Knudson과 Christian²⁹이다.

Akman 등²²의 최근 흑연로에서 AsH₃로부터 As의 원자 형성의 메카니즘에 대한 연구에서 1130°K 온도

에서 AsH₃는 흑연로 표면에서 다음과 같이 분해되어 원자화된다고 보고했다.



지금까지 발표된 수소화물 생성법을 AAS에 이용하여 분석한 보문을 Table 2에 실었다. Table 2를 보면 여러 가지 시료에서 휘발성 금속 수소화물을 형성하는 원소를 정량하는 방법을 설명하고 있다.

Table 2. Application of hydride generation-AAS

Element	Matrix	Comments	Reference
As	stainless steel, cast iron	liq. N ₂ trap	8
As	foods	decompose with HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /HClO ₄ , evaporate to low bulk	13
As	ground water	Fe(OH) ₃ coprecipitation	14
As	hair	digestion with H ₂ SO ₄ /HNO ₃	34
As	atomospheric particulate matter	collected on glass fiber filters	36
As	biological samples	removal of interference with EDTA	46
As	molluscs, algae, river water	As(III), As(V), methylarsenic, dimethylarsenic	80
As	Tin plating solution	flame-heated quartz tube	129
Bi	copper	removal of Cu interference with La(OH) ₃ coprecipitation	30
Bi	blood, urine	wet-oxidize with HNO ₃ /HClO ₄ ashing, redissolve in HCl and inject aliquot into NaBH ₄ soln.	48
Bi	river and sea waters	Fe(OH) ₃ coprecipitation-flotation separation	108
Ge	rocks	removal of interferences with EDTA	54
Ge	natural water	liq. N ₂ trap to preconcentrate	64
Ge	coal ashes	N ₂ O-C ₂ H ₂ flame	100
Ge	soap	flame-heated quartz tube	131
Pb	air, water, vegetation	elimination of interference by citric acid and KCN	37
Pb	urine	inorganic, diethyllead, triethyllead	67
Pb	drinking waters	Cu and Ni interference, MnO ₂ coprecipitation	78
Sb	natural waters	Sb(III), Sb(V), methyl Sb species, liq. N ₂ trap	66
Sb	geological materials	H ₂ SO ₄ -HNO ₃ -HClO ₄ digestion	82
Sb	atmospheric particulates	cellulose filter collection, thiocyanate addition to remove Cu interference	99
Sb	foods	digest with HNO ₃ , H ₂ SO ₄ and HClO ₄	102
Sb	Tin plating solution	flame-heated quartz tube	129
Se	gasoline, fuel, oil crude, oil	digest with acid, under reflux, to destory matrix	11

Se	atmospheric particulate matter	ion-exchange chromatography	15
Se	milk powder	digest with HNO ₃ /HClO ₄	18
Se	whole grains, leaves, grasses, coal	dry ashing with Mg(NO ₃) ₂	47
Se	natural waters	Se(IV), Se(VI) speciation	61
Se	biological materials, foods, waters	Se(IV), Se(VI) speciation	79
Se	sea water	Fe(OH) ₃ coprecipitation-flotation separation	106
Sn	natural waters	removal of interference with KI	33
Sn	natural waters, costal sediments	inorganic and organic tin, liq. N ₂ trap	63
Sn	sea water	Fe(OH) ₃ coprecipitation-flotation separation	107
Te	steel, sulfur	Te(IV), Te(VI)	101
Te, Se	foods	flame-heated quartz tube	130
As, Bi, Sb,	foods	digest with HNO ₃ /HClO ₄	128
Se, Sn, Te			
As, Bi, Pb,	coal and ash samples	NaBH ₄ pellet reduction	56
Sb, Se, Sn,			
Te			

4.2. 원자형광분광법(AFS)

NaBH₄ 환원에 의해 생긴 수소화물을 AFS로 측정하는 방법이 Thompson¹¹⁸에 의해 처음으로 보고되었다. 수소화물은 Pyrex관에 연소되는 argon-hydrogen 불꽃 속으로 통과되고 이 관에 microwave cavity window를 장치하였다. 발생된 원자는 microwave-들뜨기 무전극 등에 의해 들뜨고 발생된 형광은 분산 측정계에 의해 검출된다(As 193.7nm, Sb 231.1nm, Se

196.0nm, Te 214.3nm). 이 방법에서 원소들의 검출 한계는 0.06~0.1ppb였다. 대부분 원소들의 수소화물은 250nm 이하의 자외선 영역에서 AFS에 의해 검출된다. 또한 수소화물 생성 반응에 의해 매트릭스로부터 분석물이 분리되기 때문에 매트릭스에 의한 방해가 없으므로 비분산 AFS가 가능하다.

Fig. 3은 수소화물 생성법을 AFS에 이용하여 동시에 여러 원소를 정량할 수 있는 장치의 약도이다. 그림에서 4가 원자화 셀이고 여기에 금속 수소화물을 통과시켜 원자화한 후 발생한 형광을 광전관으로 측정한다. Table 3은 HG-AFS에 의해 분석된 본문을 열거한 것이다.

4.3. 원자방출분광법(AES)

4.3.1. Inductively coupled plasma(ICP)

수소화물 생성법을 AES로 분석하기 위해 사용되는 원자화장치는 주로 ICP이다.

Thompson 등^{83,84}은 As, Bi, Sb, Se, Te의 수소화물은 ICP AES로 처음으로 분석했다. NaBH₄ 반응에 의해 이들 원소들의 수소화물이 계속 발생되고 이들이 직접 ICP에 도입되어 원자화되고, 원자선 방출세기가 측정되어 동시에 여러 원소들이 정량된다. 이런 연속 수소화물 발생계는 적어도 전통적인 용액 안개화 방법

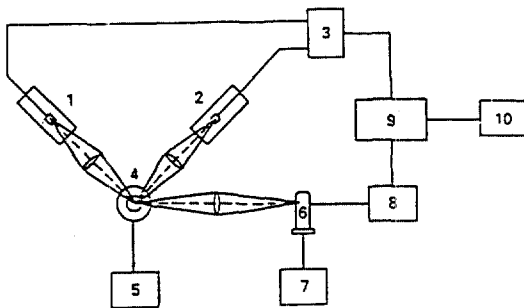


Fig. 3. Schematic representation of the XDY-SA instrument: 1 and 2 HCLs; 3, power supply for HCLs; 4, atomizer; 5, furnace power supply; 6, photomultiplier tube(PMT) (RI06); 7, power supply for PMT; 8, pre-amplifier; 9, computer; and 10, read-out devices.

Table 3. Application of hydride generation-AFS

Element	Atomizer	Matrix	Comments	Reference
As	Ar-H ₂ flame	silicon semiconductor	use of Zn/SnCl ₂ /KI preferred to NaBH ₃ , nondispersive AFS system	121
Sb	Ar-H ₂ flame	waste waters	Sb(III), Sb(V), nondispersive AFS system	119
Se	Ar-H ₂ flame	H ₃ PO ₄	NaBH ₃ reduction, nondispersive AFS system	123

보다 10배 이상 검출한계가 향상된다. 용액에 존재하는 어떤 금속이온은 Se나 Te 같은 원소들의 검출한계를 낮추는 결과를 가져온다.

수소화물 생성을 ICP에 적용할 때 문제점은 수소화물과 함께 도입되는 화학반응 부산물(H₂, H₂O, 그리고 CO₂)이 중·저 전력의 ICP원을 끄는 것이다. 그래서 Thompson 등^{83,84}은 ICP가 꺼지지 않게 하기 위해 비교적 높은 RF 전력(2.7~5.0kW)을 사용했다. 비슷하

게 Sommer 등¹²⁵은 수소화물 생성-ICP AES에 의한 Sn의 정량에서 높은 전력의 N₂-Ar ICP(3.3kW)를 사용했다.

연속 흐름법(자동화된 계)으로 다양한 시료에 있는 원소들을 ICP-AES로 정량하였다. Table 4는 지금까지 보고된 수소화물 생성-ICP AES법으로 분석한 원소와 실험 조건들을 보여 준다.

Table 4. Hydride generation-ICP AES

Element	Excitation	Matrix	Comments	Reference
As	ICP	waste waters, steel	digest with HNO ₃ /HCl	87
As	ICP	waste waters	KI addition	126
Se	ICP	soil, sediments	dissolve in HNO ₃ /HClO ₄ , prereduction of Se(VI) to Se(IV) with KBr	85
As, Sb	DC discharge	sea water, fresh water, oxidized marine sludge samples	He atmosphere, As 228.8nm, Sb 252.8nm	26
As, Bi, Sb, Se, Te	ICP	crop samples, rice flour, wheat flour	HNO ₃ -HClO ₄ -H ₂ SO ₄ digestion	92
As, Bi, Sb, Se, Te	ICP	waters	KBr prereduction, preconcentration by La(OH) ₃ coprecipitation	93

Element	Hydride generation	ICP	Reference
As	NaBH ₄ , 1M HCl, liq, Ar trap, batch	1.2KW	69
As	NaBH ₄ , 1M HCl, batch	1.2KW	87
	NaBH ₄ , 3M HCl, continuous	3.5KW	
As	NaBH ₄ , 2M HCl, continuous	1.6KW	91
As	NaBH ₄ , 3M HCl, batch	1.5KW	126
Pb	NaBH ₄ , 0.5M HCl-0.8M H ₂ O ₂ , continuous	1.2~2KW	55

Se	NaBH ₄ , 5M HCl, continuous	2.7KW	85
Se	NaBH ₄ , 0.5M HCl, continuous	1.25KW	88
Sn	NaBH ₄ , 0.08M HNO ₃ , continuous	1.6KW	51
Sn	NaBH ₄ , 1% tartaric acid, continuous	2.7KW	53
Sn	NaBH ₄ , 0.3M HCl, continuous	3.3KW, N ₂ -Ar ICP	125
As, Se	NaBH ₄ , 4~5M HCl, continuous	1.4KW	94
As, Se	KI-SnCl ₂ /HCl-Al slurry, continuous	1.6KW	52
Ge, Sn	NaBH ₄ , 0.1M HCl, continuous	2.7KW	86
As, Bi, Sb	NaBH ₄ , 6M HCl, continuous	2.7KW, simultaneous	90
As, Bi, Sb	NaBH ₄ , 6M HCl, continuous	1.25KW, simultaneous	70
As, Ge, Sb	NaBH ₄ , 7%M HCl, batch, liq. N ₂ , trap, gas-chromatographic separation with Chromosorb 102	1KW, sequential	
As, Sb, Se	NaBH ₄ , 6M HCl, continuous	1.25KW, simultaneous	95
As, Bi, Sb, Se, Te	NaBH ₄ , 5M HCl, continuous	2.7KW, simultaneous	83, 84
As, Bi, Sb, Se, Te	NaBH ₄ , 5M HCl, continuous	2.7KW, simultaneous	93
As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn	NaBH ₄ , 15% HCl-10% H ₂ SO ₄ , batch, liq. N ₂ , trap	0.9KW, simultaneous	97
As, Bi, Ge, Sb, Se, Te	NaBH ₄ , 10% HCl-20% H ₂ SO ₄ , continuous, Tandem nebulization system	0.85KW, simultaneous	92
As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te	NaBH ₄ , 2.4M HCl, continuous	1.3KW, simultaneous	89

5. 수소화물법의 감도, 검출한계, 정밀도

수소화물 생성법의 검출한계와 전통적 용액 안개화법에서 얻은 검출한계를 Table 5에 나타내었다. 용액의 직접 분석에 비해 수소화물 생성법의 검출한계가 일반적으로 1000배 향상되었다. Table 5에서, AAS와 AFS에 대한 용액 검출한계는 argon-hydrogen 불꽃을 사용하여 얻어졌다.

일반적으로 수소화물 생성과 여러 가지 원자화장치의 최적화된 실험 조건 때문에 수소화물 생성-AAS, AFS, plasma AES의 분석값의 정확한 비교는 매우 어렵다. 따라서 Table 5에서 보여 주는 데이터를 사용할 때는 감응도를 체크해야 한다.

많은 연구자들^{76,117}은 수소화물 생성 방법은 시료의 처리 절차 뿐 아니라 처리 과정에서 공존 이온에 의한 계통 오차의 영향을 받을 수 있음을 보여 주었다. 그러므로 표준물 첨가 방법이나 매트릭스로부터 분석물을 분리하여 분석하는 방법의 개발이 요구된다.

6. 방해

대부분의 수소화물 생성-AAS, AFS, plasma AES에 관한 논문들은 방해에 대해 다루고 있다. 방해 메카니즘은 잘 알려져 있지 않았지만, 휘발성의 수소화물 형성 과정과 액체시료^{111,112}에서 수소화물이 방출되는 과정에서 생긴다. 기체상에서 일어나는 방해의 가능성이 고려되어야 한다.⁴¹ Dédina¹⁰⁶에 의하면 방해는 시료 용액으로부터 수소화물 형성과 그의 방출 과정, 또는 수소화물 이동시 또는 원자화장치 내에서 발생한다. "액체상방해"는 수소화물 생성 속도 방해, 그리고 시료 용액에서 분석물의 수소화물 생성효율 방해로 발생한다. "기체상방해"는 휘발성 방해물에 의해 생긴다. 이러한 방해들은 직접효과(휘발성 방해물의 형태에 의한 것)와 "memory" 효과(휘발성 방해물이 이동한 후 장치 표면에서 방해효과가 지속되는 것)가 있을 수 있다. 기체상방해는 수소화물이 시료 용액에서 원자화장치로 이동할 때 이동 경로에 따라 일어나는 "이동방

Table 5. Comparison of detection limits(ng/mL) for analytical atomic spectrometric techniques utilizing conventional solution nebulization and hydride generation

Element	AAS		AES			AFS	
	Solution nebulization ^a	Hydride generation	Solution nebulization ^a	Hydride generation		Solution nebulization ^a	Hydride generation
			ICP	ICP	MIP ^b		
As	630	0.8 ^c	40	0.02 ^f	0.35	100	0.1 ^m
Bi	44	0.2 ^c	50	0.3 ^e	—	5	0.005 ⁿ
Ge	20	3.8 ^d	150	0.2 ^h	0.15	100	—
Pb	17	0.6 ^e	8	1 ⁱ	—	10	—
Sb	60	0.5 ^e	200	0.08 ^g	0.5	50	0.1 ^m
Se	230	1.8 ^e	30	0.03 ^j	1.25	40	0.06 ^m
Sn	150	0.5 ^e	300	0.05 ^k	2	50	1.2 ^o
Te	44	1.5 ^e	80	0.7 ^l	—	5	0.08 ^m

a Ref. 3; b Ref. 96; c Ref. 19; d Ref. 100, e Ref. 37; f Refs. 69, 94, 97; g Ref. 97; h Ref. 70; i Ref. 55; j Ref. 94; k Ref. 51; l Ref. 92; m Ref. 118; n Ref. 122; o Ref. 120.

해"이다. 이동방해는 분석수소화물의 지연(이동속도 방해)과 손실(이동효율방해)를 가져온다. 원자화장치 내부에서 생기는 방해는 주어진 형태의 원자화장치에서 수소화물 원자화 메커니즘에 의한 것이다.

일반적으로 액체상태에서 방해가 있으며, 그것은 수소화물의 느린 형성이나 수소화물 형성의 억제로부터 생긴다. 수소화물 형성의 감소율의 원인은 공존 물질이 환원시약(예, NaBH₄)을 대부분 소비하고 분석물을 위해 아주 적은 양만 남기는 경쟁 반응의 결과일 것이다. 그 외에 다른 원자가 상태나 다른 화학적 환경은 수소화물 형성 비율을 감소시킬 수 있다. 분석물과 방해물 사이의 환원경쟁은 보다 느린 수소화물 형성¹¹ 뿐만 아니라 공침이나 분석물 원소들의 불용성 혼합물 형성에서도 생긴다.

Smith⁴¹는 As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, 그리고 Te의 정량에서 48가지 방해 원소의 효과에 대한 체계적 연구를 했다. 여기서 방해효과의 어떤 경향성이 관찰되었다. Cu, Ag, Au, Pt, Rh, Ru, Ni 및 Co 이온에서는 항상 약간의 방해가 있고 알칼리 금속이온, 알칼리 토족원소이온, B, Al, Ga, Ti, Zr, Hf, Hg, La, Mn, V 및 Y에서는 휘발성 금속 수소화물을 이루는 7가지 원소 분석에서 아무런 방해가 없었다. 또한 거의 모든 휘발성 수소화물이 다른 모든 휘발성 수소화물을 방해한다는 것

이 발견되었다. Ni와 Pt족의 모든 원소는 수소화반응에 촉매이며, 종종 산화에 대한 효과적 촉매이다. 그들은 또한 그 자신의 무기에 비해 상당히 많은 양의 수소를 흡수할 수 있다.

이온의 방해 정도는 사용된 환원제에 따라 다르다. 몇몇 이온은 Zn-산 환원제보다 NaBH₄-산 환원제에서 방해가 더 크다. 그러나 몇몇 이온은 Zn-산 환원제에서 방해가 컸다. Pierce와 Brown^{36,109}은 As와 Se 정량시 몇몇 음이온과 양이온, 그리고 산의 방해효과를 비교했다. 원자화장치에 따라 방해 정도가 다르다. 즉 argon-hydrogen 불꽃과 가열된 석영관, 그리고 폭연로 원자화장치에서 방해효과는 중요한 차이점들을 보여 주었다. 한 예로, 석영관에서는 방해가 적었다.

2가 이온의 방해와 수소화물 형성 원소 상호간의 방해에 대한 연구^{48,51,105,111,112}에서 Dédina¹⁰⁵는 ⁷⁵Se 추적자(tracer)를 사용하여 Se의 AAS 측정에서 Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te 및 Hg 이온의 방해를 연구한 결과 Sn, As, Sb, Bi, Te가 강한 기상의 방해를 나타내며, As, Bi는 액상 방해도 나타냄을 알았다. 그는 관내 산소-수소불꽃 원자화장치가 비불꽃 전열 석영관 원자화장치보다 20~30배 정도로 방해가 감소되었다고 보고했다. 몇몇 연구자들^{32,42}은 시료 녹임 과정에서 사용된 무기산의 방해에 관해 연구를 했다.

이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다. 수소화물 생성 방법과 관련된 원자분광분석법은 많은 방해물 받기가 쉽다. 이러한 방해는 수소화물 생성 과정 뿐만 아니라 원자화장치의 유형(예, 불꽃과 가열된 석영관 ICP)에도 의존한다.

지금까지 여러 가지 방법으로 방해물 제거하거나 감소시키려는 연구를 해 왔다. 그 중 가장 간단한 방법은 반응 매체의 산도와 NaBH_4 의 양을 증가시키는 것이다. 방해는 NaBH_4 의 양이 증가하면 감소되는 경향이 있다. Brown 등¹¹⁷은 NaBH_4 대신에 가리움제와 환원제의 역할이 결합된 NaBH_3CN 을 사용하면 Ni와 Cu 이온의 방해가 대부분 감소됨을 보고했다. 방해물 제거하거나 감소시키기 위해 여러 가지 가리움제들이 사용되었다. 시료의 수소화물 발생 반응에 앞서 EDTA^{46,54}, KCN⁶⁵, citric acid와 KCN³⁷, thiosemicarbazide⁷⁷, 1, 10-phenanthroline⁷⁷, thiosemicarbazide와 1, 10-phenanthroline¹¹⁰, KSCN^{31,59}, oxalic acid³⁹, tartaric acid⁵², thiourea¹⁰³, pyridine-2-aldoxime¹¹⁴, thioglycolic acid¹²⁴와 pyrogallol, cuferron 등의 가리움제가 방해 이온을 제거하거나 감소시키기 위해 사용되었다. 여러 원소로부터 방해물 피하기 위한 시도들로서 $\text{La}(\text{OH})_3$ ^{30,84}, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ¹⁴과 hydrated MnO_2 ^{39,78}와 의 공침, 용매추출^{16,17}, 그리고 이온교환수지^{15,68}에 의한 분리 등이 발표되었다.

위에서 설명한 바와 같이 방해물 감소하거나 제거하기 위한 몇 가지 성공적 방법이 있지만 이런 경우에도 표준물 첨가 방법이 사용되어야 한다. 표준물 첨가법은 시약 바탕 과정으로 이루어져야 한다. 시료처리, 분리, 예비조작, 가리움, 그리고 환원 검출과정을 시료와 같이 수행한다.

7. 원소의 화학종

원소들은 시료에서 여러 가지 화학종 형태로 존재한다. 몇 가지 시료에서 화학종에 대한 정보는 유독성, 생물활성, 생물축적, 그리고 원소들의 이동이 화학종 형태에 따라 다르기 때문에 매우 중요하다. 수소화물 생성과 분리 과정은 수소화물 형성 원소의 화학종에 따라 다르다.

7.1. 무기화학종

As, Sb, Se, Te는 일반적으로 용액에서 두 가지 산화 상태로 존재한다. 즉 As(III)와 As(V), Sb(III)와 Sb(V), Se(IV)와 Se(VI), Te(IV)와 Te(VI) 등이다. NaBH_4 환원제의 장점 중 하나는 원소의 예비 환원(예, As(V)→As(III))이 불필요한 점이다. 그러나 NaBH_4 환원제를 사용할 때도 금속 수소화물 형성 효율이 시료의 산화 상태에 따라 다를 수 있다. KI는 As와 Sb^{44,56}에 대한 전체 농도를 정량하기 위한 사전 환원제로서 NaBH_4 반응에서 사용되어 왔다. KI⁴⁰ 이외에 KBr ³³과 KI ascorbic acid^{21,76}의 혼합물은 As와 Sb 정량에서 사전 환원제로서 사용되었다. Se에 대해서는 KBr ^{85,93}과 함께 4M HCl^{56,88,113}에서 시료를 가열하여 사전 환원을 하여 전체 Se를 정량하였다. 최근, Castillo 등⁹⁸은 시료 준비를 할 때 4M HCl에서 시료를 가열함으로써 Sb를 사전 환원했다.

Aggett와 Aspell¹⁰⁶은 As(V)를 AsH_3 로 전환하는 두 가지 단계(즉, As(V)→As(III), As(III)→ AsH_3)는 다른 반응 속도를 가지고 있다는 사실을 이용하여 As(III)와 As(V)의 선택적 정량 방법을 보고했다. 환원의 첫 단계, 즉 As(V)→As(III)의 환원 가능성은 pH에 의존한다. pH 4.5에서는 오직 As(III)만이 AsH_3 로 전환된다. 5M HCl에서 환원이 이루어지면 As의 양쪽 산화 상태를 동시에 정량할 수 있으며 As(V) 농도는 전체 농도에서 As(III) 농도를 빼어 측정된다. Sb(III)와 Sb(V)의 선택적 정량도 같은 방법으로 수행된다.⁷⁴

Tsujii¹¹⁹는 수소화물 생성-비분산 AFS에 의한 Sb(III)와 Sb(V)의 선택적 정량을 보고했다. Sb(III)와 Sb(V)의 전체량은 KI에 의한 Sb(V)를 Sb(III)로 미리 환원하여 정량된다. 용액에 HF를 가하면 Sb(V)에 의한 SbH_3 생성이 억제되어 Sb(III)의 선택적 정량이 이루어진다. Sb(V) 농도는 두 값의 차이에 의해 정량될 수 있다.

Cutter⁶¹ 등은 4M HCl에서의 끓는 물 증탕에서 Se(VI)를 Se(IV)로 환원하여 전체 Se량을 정량하고 4M HCl에서 Se(IV)만의 수소화물을 생성하고 Se(IV)를 정량하여 Se(IV)와 Se(VI)를 분리 정량했다.

Jin 등¹⁰¹은 수소화물 생성-AAS에 의해 산성 용액에서 Te(IV)와 Te(VI)의 전체량을 분석했다. 사전 환원제 없이 NaBH_4 용액이 사용되면 오직 Te(IV)의 신호만이 얻어진다. 반면에 titanium(III) chloride

(TiCl_3) 용액을 NaBH_4 를 가하기 전에 미리 가하면 Te(IV) 와 Te(VI) 의 전체 신호가 얻어질 수 있다. Te(VI) 는 두 값의 차이로 정량될 수 있다.

7.2. 유기 금속 화학종

여러 산화 상태를 갖는 몇 가지 원소들을 수소화물 생성에 의해 정량하였으나 환경시료와 생물학적 시료들^{20,59-63}에 포함된 이들 원소는 다양한 유기물 형태로 정량할 수 있다. 다양한 화학종이 선택적으로 증발되어 분리되고 $\text{AAS}^{34,60}$ 와 $\text{AES}^{73,75}$ 에 의해 정량된다. Methylarsenic acid, $\text{CH}_3\text{AsO(OH)}_2$ 와 dimethylarsine acid, $(\text{CH}_3)_2\text{AsO(OH)}$ 는 pH 1~2에서 NaBH_4 를 가하면 각각 methylarsine, CH_3AsH_2 와 dimethylarsine, $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ 로 환원된다. 유리된 수소화물은 액체 질소로 냉각된 U자형 관에 포집된다. 냉각관은 서서히 가열되고 AsH_3 는 (-62.5°C), methylarsine(2°C), dimethylarsine(55°C)의 끓는 점에 따라 트랩으로부터 휘발된다. 이와 같이 유기성 혼합물의 분리와 정량은 수소화물을 만들어 포집하고 끓는 점을 이용하거나 gas chromatography에 의해 분리하여 $\text{AAS}^{64,61,66}$ 나 MIP AES^{72} 에 의해 정량된다.

Arsenite, arsenate, monomethylarsinate, dimethylarsinate, p-aminophenylarsinate가 크로마토그래피분리에 의해^{20,61} 분리되어 정량되었다. 이 과정에서 이온-교환 크로마토그래피로 분리하고 용리액에서 AsH_3 를 발생하여 흑연로 원자화장치나 전기로 가열된 석영관⁶¹을 이용하는 AAS 로 정량된다. Burns 등¹¹³은 tin tetraalkyl과 alkyltin chloride를 기체-액체 HPLC로 분리한 후 가열된 석영로에 의한 AAS 로 정량하였다.

8. 다원소 분석

AES 와 AFS 는 동시 다원소 분석이 가능하다. 그러나 AFS 법은 상용화된 유용한 기기가 드물기 때문에 아직까지는 널리 보급되지 못하고 있다. 동시 다원소 분석에서 HG-ICP AES 법이 먼저 이용되었다⁸³. Tompson 등⁸³은 수소화물 생성에서 사용된 최적 반응 조건을 이용하여 As, Bi, Sb, Se, 그리고 Te를 동시에 분석하였다. 이들의 방출 세기는 polychromator를 사용하여 각각의 파장을 분리하여 동시에 측정된다. 원

소들의 검출 한계는 0.8~1.0ppb 범위이다. 이 방법은 실제 시료^{86,90,93} 정량에 적용되며 수소화물 생성 과정은 8가지의 수소화물 생성 원소⁸⁸ 모두에 적용된다.

8가지 수소화물 생성 원소 이외의 다른 원소의 검출 한계는 수소화물을 형성하여 분석한 것과 수소화물을 형성하지 않고 분석한 결과가 같은 것으로 조사되어졌다.

9. 결론

수소화물 생성 방법은 확실히 많은 관점에서 직접 용액 안개화 방법보다 감도가 우수한 방법이다. 이것은 검출 한계(감도) 관점에서 특히 그러하다. 현재 대부분의 제조업자들은 원자흡수분광기와 유도쌍 플라즈마 원자방출분광기에 몇 가지 유형의 수소화물 생성 장치를 종종 제공한다. 전열 석영관 원자화장치가 주로 사용된다. 널리 보급된 ICP AES 는 직접-이동 연속 흐름 설계의 안정한 플라즈마 장치를 이용한다.

원소에 따라 감도가 다르다는 것을 지적할 필요가 있다. 이것은 보급에 어려운 점이다. 그러므로 방해이온의 메카니즘 설명과 그들의 환원 또는 제거에 관한 연구가 있어야 한다. 더우기 수소화물 생성 방법으로 정량할 때, 단지 8가지 원소만이 일반 공기 안개화 시료 도입법보다 감도가 약 100~1000배 크고 그 외 원소에서는 감도 증가가 생기지 않는다. 연속적인 다원소 분석을 할 수 있는 AES 법은 분석 시간과 분석 비용 절감 등에서 적절한 방법이다.

수소화물 생성방법을 이용하는 ICP 또는 MIP 원자방출분광법은 앞으로의 연구가 더욱 기대된다. 높은 감도, 높은 선택성, 그리고 빠른 분석 속도 때문에 발전이 기대된다.

참고문헌

1. Kahn, H. L.; Schallis, J. E. *At. Absorpt. Newel.*, **25**, 5(1968).
2. Holak, W. *Anal. Chem.*, **41**, 1712(1969).
3. Robbins, W. B.; Caruso, J. A., *Anal. Chem.*, **51**, 889A(1979).
4. Bailar, J. C. Jr.; Emeléus, H. J.; Nyholm, R.; Trontman-Dickenson, A. F., *Comprehensive Inorganic Chemistry*; Pergamon Press:Oxford, U. K.,

- Vol. 1, (1973).
5. Chu, R. C.: Barron, G. P.: Baumgarner, P. A.W.: *Anal. Chem.*, **44**, 1476(1972).
 6. Yamamoto, Y.: Kumamaru, T.: Hayashi, Y.: Tsujino, R., *Anal. Lett.*, **5**, 419(1972).
 7. Yamamoto, Y.: Kumamaru, T.: Hayashi, Y.: Kanke, M., *Anal. Lett.*, **5**, 717(1972).
 8. Nakahara, T.: Nishino, H.: Munemori, M.: Musha, S. *Bull. Chem.Soc. Jpn.*, **46**, 1706(1973).
 9. Yamamoto, Y.: Kumamaru, T.: Hayashi, Y.: Kamada, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 2604(1973).
 10. Griffin, H. R.: Hockig, M. B.: Lowery, D. G., *Anal. Chem.*, **47**, 229(1975).
 11. Walker, H. H.: Runnels, J. H.: Merryfield, R., *Anal. Chem.*, **48**, 2056(1976).
 12. Yamamoto, Y.: Kumamaru, T.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **281**, 353(1976).
 13. Yasui, A.: Tsutsumi, C., *Bunseik Kagaku*, **26**, 809 (1977).
 14. Kaneko, E., *Bunseik Kagaku*, **27**, 250(1978).
 15. Yamashige, T.: Ohmoto, Y.: Shigetomi, Y., *Bunseik Kagaku*, **27**, 607(1978).
 16. Korenaga, T., *Mikrochim. Acta*, 435(1979).
 17. Korenaga, T., *Analyst(London)*, **106**, 40(1981).
 18. Noda, K.: Kenjo, N.: Takahashi, T., *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **28**, 260(1981).
 19. Thompson, K. C.: Thomerson, D. R., *Analyst (London)*, **99**, 595(1974).
 20. Maher, W. A., *Anal. Chim. Acta*, **126**, 157(1981).
 21. Maher, W. A., *Talanta*, **29**, 532(1982).
 22. Akınan, S.: Genc, Ö.: Balkis, T., *Spectrochim. Acta*, **37B**, 903(1979).
 23. Goulden, P. D.: Brooksbank, P., *Anal. Chem.*, **46**, 1431(1974).
 24. Pollock, E. N.: West, S. J., *At. Absorpt. Newsl.*, **11**, 104(1972).
 25. Pollock, E. N.: West, S. J., *At. Absorpt. Newsl.*, **12**, 6(1973).
 26. Braman, R. S.: Justin, L. L.: Foreback, C. C., *Anal. Chem.*, **44**, 2195(1972).
 27. Schmidt, F. J.: Royer, J. L., *Anal. Lett.*, **6**, 17 (1973).
 28. Fernandez, F. J., *At. Absorpt. Newel.*, **12**, 93(1973).
 29. Knudson, E. J.: Christion, G. D., *Anal. Lett.*, **6**, 1039(1973).
 30. Bédard, M.: Kerbyson, J. D., *Anal. Chem.*, **47**, 1441(1975).
 31. Guimont, J.: Pichette, M.: Rhéaume, N., *At. Absorpt. Newel.*, **16**, 53(1978).
 32. Kang, H. K.: Valentine, J. L., *Anal. Chem.*, **49**, 1829(1977).
 33. Matsuzaki, J.: Miyoshi, H.: Takeshita, R., *Eisei Kagaku*, **24**, 299(1978).
 34. Curatola, C. J.: Grunder, F. I.: Moffitt, E. Jr., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **39**, 933(1978).
 35. Mc Daniel, M.: Shendrikar, A. D.: Reiszner, K. D.: West, P. W., *Anal. Chem.*, **48**, 2240(1976).
 36. Vijan, P. N.: Wood, G. R., *At. Absorpt. Newel.*, **13**, 33(1974).
 37. Vijan, P. N.: Wood, G. D., *Analyst(London)*, **101**, 966(1976).
 38. Pierce, F. D.: Brown, H. R., *Anal. Chem.*, **48**, 693 (1976).
 39. Vijan, P. N.: Chan, C. Y., *Anal. Chem.*, **48**, 1788 (1976).
 40. Fiorino, J. A.: Jones, J. W.: Capar, S. G., *Anal. Chem.*, **48**, 120(1976).
 41. Smith, A. E., *Analyst(London)*, **100**, 300(1975).
 42. Fleming, H. D.: Ide, R. G., *Anal. Chim. Acta*, **83**, 67(1976).
 43. Chapman, J. F.: Dale, L. S., *Anal. Chim. Acta*, **111**, 137(1979).
 44. Hon, P. K.: Lau, O. W.: Cheung, W. C.: Wong, M. C., *Anal. Chim. Acta*, **115**, 355(1980).
 45. Hahn, M. H.: Mulligan, K. J.: Jackson, M. E.: Caruso, J. A., *Anal. Chim. Acta*, **118**, 115(1980).
 46. Uthus, E. O.: Collings, M. E.: Cornatzer, W. E.: Nielsen, F. H., *Anal. Chem.*, **53**, 2221(1981).
 47. Siemer, D. D.: Hagemann, L., *Anal. Lett.*, **8**, 323 (1975).
 48. Rooney, R. C., *Analyst(London)*, **101**, 749(1976).
 49. Knechelel, J. R.: Fraser, J. L., *Analyst(London)*, **103**, 104(1978).
 50. Verlinden, M.: Baart, J.: Deelstra, H., *Talanta*, **27**, 633(1980).
 51. Nakahara, T., *Appl. Spectrosc.*, **37**, 000(1983).
 52. Thompson, M.: Pahlavanpour, B., *Anal. Chim. Acta*, **109**, 251(1979).
 53. Pahlavanpour, B.: Thompson, M.: Walton, S. J., *J. Geochem. Explor.*, **12**, 45(1979).
 54. Jin, K.: Terada, H.: Taga, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2934(1981).
 55. Ikeda, M.: Nishibe, J.: Hamada, S.: Tsujino, R., *Anal. Chim. Acta*, **125**, 109(1981).
 56. Nadkarni, R. A., *Anal. Chim. Acta*, **135**, 363(1982).
 57. Siemer, D. D.: Kottel, P., *Anal. Chem.*, **49**, 1906

- (1977).
58. Reamer, D. C.: Veillon, C.: Tokousbalides, P. T., *Anal. Chem.*, **53**, 245(1981).
 59. Edmonds, J. S.: Francesconi, K. A., *Anal. Chem.*, **48**, 2019(1976).
 60. Andreae, M. O., *Anal. Chem.*, **49**, 820(1977).
 61. Cutter, G. A., *Anal. Chim. Acta*, **98**, 59(1978).
 62. Shaikh, A. U.: Tallman, D. E., *Anal. Chim. Acta.*, **98**, 251(1978).
 63. Hodge, V. F.: Seidel, S.L.: Goldberg, E. D., *Anal. Chem.*, **51**, 1256(1979).
 64. Andreae, M. O.: Froelich, P. N. Jr., *Anal. Chem.*, **53**, 287(1981).
 65. Brown, R. M. Jr.: Fry, R. C.: Moyer, J. L.: Northway, S. J.: Denton, M. B.: Wilson, G. S., *Anal. Chem.*, **53**, 1560(1981).
 66. Andreae, M. O.: Asmodé, J.-F.: Foster, P.: Van't dack, L., *Anal. Chem.*, **53**, 1766(1981).
 67. Yamauchi, H.: Arai, F.: Yamamura, Y., *Ind. Health*, **19**, 115(1981).
 68. Roden, D. R.: Tallman, D. E., *Anal. Chem.*, **54**, 307(1982).
 69. Fry, R. C.: Denton, M. B.: Windsor, D. L.: Northway, S. J., *Appl. Spectrosc.*, **33**, 399(1979).
 70. Eckhoff, M. A.: Mc Carthy, J. P.: Caruso, J. A., *Anal. Chem.*, **54**, 165(1982).
 71. Sakamoto, T.: Kawaguchi, H.: Mizuike, A., *Bunseik Kagaku*, **24**, 457(1975).
 72. Talmi, Y.: Bostick, D. T., *Anal. Chem.*, **47**, 2145(1975).
 73. Braman, R. S.: Tompkins, M. A., *Anal. Chem.*, **50**, 1088(1978).
 74. Feldman, C., *Anal. Chem.*, **51**, 664(1979).
 75. Braman, R. S.: Bogdanski, S. L.: Henden, E.: Townshend, A., *Anal. Chim. Acta*, **51**, 12(1979).
 76. Siemer, D. D.: Kottel, P.: Jariwala, V., *Anal. Chem.*, **48**, 836(1976).
 77. Kirkbright, G. F.: Taddia, M., *Anal. Chim. Acta*, **100**, 145(1978).
 78. Vijan, P. N.: Sadana, R. S., *Talanta*, **27**, 321(1980).
 79. Vijan, P. N.: Leung, D., *Anal. Chim. Acta.*, **120**, 141(1980).
 80. Howard, A. G.: Arbab-Zavar, *Analyst(London)*, **106**, 213(1981).
 81. Ricci, G. R.: Shepard, L. S. Colovos, G. Hester, N. E., *Anal. Chem.*, **53**, 610(1981).
 82. Crock, J. C. Lichte, F. E., *Geol. Surv. Open-File Rep.(U.S.)*, **81-671**, 24pp(1981).
 83. Thompson, M.: Pahavanpour, B.: Walton, S. J.: Kirkbright, G. F., *Analyst(London)*, **103**, 568(1978).
 84. Thompson, M.: Pahavanpour, B.: Walton, S. J.: Kirkbright, G. F., *Analyst(London)*, **103**, 705(1978).
 85. Pahlavanpour, B.: Pullen, J. H.: Thompson, M., *Analyst(London)*, **105**, 274(1980).
 86. Pahlavanpour, B.: Thompson, M.: Thorne, L., *Analyst(London)*, **105**, 756(1980).
 87. Broekaert, J. A. C.: Leis, F.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **300**, 22(1980).
 88. Workman, S. M.: Soltanpour, P. N., *Soli Sci. Am. J.*, **44**, 1331(1980).
 89. Ward, A. F.: Marciello, L. F.: Carrara, L.: Luciano, V. J., *Spectrosc. Lett.*, **13**, 803(1980).
 90. Pahlavanpour, B.: Thompson, M.: Thorne, L., *Analyst(London)*, **106**, 467(1981).
 91. Nakahara, T., *Anal. Chim. Acta*, **131**, 73(1981).
 92. Wolnik, K. A.: Fricke, F. L.: Hahn, M. H.: Caruso, J. A., *Anal. Chem.*, **53**, 1030(1981).
 93. Thompson, M.: Pahlavanpour, B.: Thorne, L. T., *Water Res.*, **15**, 407(1981).
 94. Goulden, P. D.: Anthony, D. H. J.: Austen, K. D., *Anal. Chem.*, **53**, 2027(1981).
 95. Nygaard, D. D.: Lowry, J. H., *Anal. Chem.*, **54**, 803(1982).
 96. Fricke, F. L.: Robbins, W. B.: Carsuo, J. A. J., *Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 1118(1978).
 97. Hahn, M. H.: Wolnik, K. A.: Fricke, F. L.: Carsuo, J. A., *Anal. Chem.*, **54**, 1048(1982).
 98. Aznarez Alduan, J.: Castillo Suarez, J. R.: Bonilla Polo, A.: Lanaja del Busto, J., *At. Spectrosc.*, **2**, 125(1981).
 99. Castillo, J. R.: Lanaja, J.: Martinez, M. C.: Aznárez, J., *Analysy(London)*, **107**, 1488(1982).
 100. Castillo, J. R.: Lanaja, J.: Aznárez, J., *Analysy(London)*, **107**, 89(1982).
 101. Jin, K.: Taga, M.: Yoshida, H.: Hikime, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2267(1979).
 102. Woidich, H.: Pfannhauser, W., *Nahrung*, **24**, 367(1980).
 103. Peacock, C. J.: Singh, S. C., *Analyst(London)*, **106**, 931(1981).
 104. Dédina, J.: Rubeška, I., *Spectrochim. Acta*, **35B**, 119(1980).
 105. Dédina, J., *Anal. Chem.*, **54**, 2097(1982).
 106. Nakashima, S., *Anal. Chem.*, **51**, 654(1979).

107. Nakashima, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1844 (1979).
108. Nakashima, S.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **303**, 10(1980).
109. Pierce, F. DE.: Brown, H. R., *Anal. Chem.*, **49**, 1417(1977).
110. Chan, C. Y.: Baig, M. W. A.: Pitts, A. E. *Anal. Chim. Acta*, **111**, 169(1979).
111. Verlinden, M.: Deelstra, H.: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **296**, 253(1979).
112. Meyer, A.: Hofer, Ch.: Tölg, G.: Raptis, S.: Knapp, G., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **296**, 337 (1979).
113. Burns, D. T.: Glockling, F: Harriott, M., *Analyst(London)*, **106**, 921(1981).
114. Dornemann, A.: Kleist, H., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **305**, 379(1981).
115. Verlinden, M., *Talanta*, **29**, 875(1982).
116. Welz, B.: Melcher, M., *Analyst(London)*, **108**, 213(1983).
117. Reamer, D. C.: Veillon, C., *Anal. Chem.*, **53**, 1192(1981).
118. Thompson, K. C. *Analyst(London)*, **100**, 307 (1975),
119. Tsujii, K., *Anal. Lett.*, **14**, 181(1981).
120. Tsujii, K.: Kuga, K., *Anal. Chim. Acta*, **101**, 199 (1978).
121. Nakahara, T.: Kobayashi, S.: Musha, S., *Anal. Chim. Acta*, **104**, 173(1979).
122. Kobayshi, S.: Nakahara, T.: Musha, S., *Talanta*, **26**, 951(1979).
123. Nakahara, T.: Wakisaka, T.: Musha, S. *Anal. Chim. Acta*, **118**, 159(198).
124. Braun, K.: Slavin, W.: Walsh, A., *Spectrochim Acta*, **37B**, 721(1982).
125. Sommer, D.: Ohls, K.: Koch, A., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **306**, 372(1981).
126. Pickford, C. J., *Analyst(London)*, **106**, 464(1981).
127. Zander, A. T.: Hieftje, G. M., *Appl. Spectrosc.*, **35**, 357(1981).
128. Verlinden, M.: Deelstra, H., *Rev. Ferment, Ind. Aliment.*, **36**, 75(1981).
129. Shim, K. J., B. S. Thesis, *Inha Univ*, 1994.
130. Cha, K. W. and Park, S. H., *J. Korean Soc. Anal. Sci*, **8**, 419(1995).
131. Jung, Y. C., B. S. Thesis, *Inha Univ*, 1996.
132. Stieg, S.: Dennis, A., *Anal. Chem.*, **54**, 605(1982).