

HG-ICP-AES를 이용한 Germanium 분석에 있어서 보조산에 대한 연구

임현의 · 이연희* · 김선태** · 김영상 · 김강진
고려대학교 화학과, *한국과학기술연구원 특성분석센터
(2001. 1. 2 접수)

Investigation of Acids on the Germanium Analysis by HG-ICP-AES

Hyuneui Lim, Yeunhee Lee*, Sun-Tae Kim**, Young-Sang Kim and Kang-Jin Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received January 2, 2001)

요 약: 수소화물생성법-유도결합플라즈마-원자방출분광법으로 게르마늄을 분석할 때 보조산으로 phosphoric acid의 사용은 nitric acid, hydrochloric acid, sulfuric acid, perchloric acid, boric acid, tartaric acid, malic acid, oxalic acid, acetic acid, tannic acid, citric acid의 사용보다 높은 수소화물 생성효율을 보였고, 같은 pH영역이라도 phosphate ion이 존재하는 buffer의 사용이 더 높은 생성효율을 보였다. 또한, 2.5 M phosphoric acid를 이용한 결과, 시료용액 내에 잔류하는 산이나 공존원소의 영향이 감소하였다. 환원제와 안정제의 농도가 증가할수록 수소화물 생성효율은 증가되었으며, 최대방출세기를 나타내는 산의 세기는 높은 쪽으로 이동했고 농도영역은 넓어졌다. 인산 존재 하에서의 게르마늄의 검출한계는 0.03 µg/L이었다.

Abstract: The present work is aimed to evaluate the conditions of the hydride generation (HG) for germanium analysis by inductively coupled plasma (ICP)-atomic emission spectrometry (AES). Twelve different kinds of acids were used such as phosphoric, hydrochloric, nitric, sulfuric, perchloric, boric, tartaric, malic, oxalic, tannic, citric, and acetic acid. It was found that phosphoric acid yielded the maximum efficiency of hydride generation. Also, efficient hydride generation was obtained with the buffer solutions containing phosphate ions over a wide range of pH. In addition, in the presence of phosphoric acid the interference caused by metals was suppressed in the hydride generation of germanium. As the concentrations of a reducing agent and a stabilizing agent increased the hydride generation efficiency and the acid concentration providing the maximum intensity were increased. By using an analytical method developed in this study, the contents of germanium in water and rock samples were determined. The detection limit of germanium in the presence of phosphoric acid was 0.03 µg/L.

Key words: germanium analysis, phosphoric acid, phosphate ion, HG-ICP-AES

1. 서 론

* Corresponding author
Phone : +82-(0)2-958-5952 Fax : +82-(0)2-958-5969
E-mail : kst0779@kist.re.kr

게르마늄은 희원소 중의 하나로서 $6.7 \times 10^{-4}\%$ 정도

의 농도로 지각에 널리 분포되어 있는 것으로 알려져 있다. 띠틈간격이 0.7 eV인 반도체 특성과 인체 내에 산소를 공급하여 혈액을 정화시키고 암이나 고혈압 등의 난치성 성인병에 치료효과가 있다는 임상학적인 논문들의 발표로 게르마늄에 대한 관심도는 날로 증가하고 있으나, 워낙 미량으로 자연계에 존재하기에 게르마늄의 함량을 분석하고자 많은 방법들이 연구되고 있다. 게르마늄분석법으로는 습식법(무계분석법,¹ 부피분석법,² 비색법³), 전기화학적 방법⁴ 및 분광분석법(AAS,⁵ ICP-AES⁶)이 있으나 이 방법들은 선택성이 적고 미량까지의 정량이 어렵기 때문에 GFAAS나 HG-ICP-AES, ICP-MS 등을 이용하여 극미량의 게르마늄을 분석한다.

GFAAS는 적은 양의 시료로 극미량까지 분석이 가능하나, 회화과정의 낮은 온도에서도 게르마늄이 GeO나 GeS로 휘발되고, 매트릭스에 의한 방해 영향이 커 정확한 분석이 어렵다. GeO₂를 GeO로 환원시키는 것은 흑연로의 탄소 때문이므로 매트릭스 개선제를 이용하여 탄소의 활동도를 억제하고 게르마늄과 열적, 화학적으로 안정한 합금을 형성하려는 연구가 진행 중이다.⁷

자연계에 게르마늄은 ⁷⁰Ge (20.52%) ⁷²Ge (27.43%) ⁷³Ge (7.76%) ⁷⁴Ge (36.54%) ⁷⁶Ge (7.76%)의 다섯 가지 동위원소가 존재한다. ICP-MS는 그 중 ⁷⁴Ge를 Se를 이용한 질량 방해 보정을 통하여 극미량까지 정확하게 정량할 수 있다.⁸ 그러나 전처리시 산이 다량 소모되거나, 매트릭스의 농도가 높은 경우에는 기기 전체의 오염이 유발되고 바탕선이 높아지므로 분석할 수 있는 시료에 제한성이 있다.

HG-ICP-AES에 의한 게르마늄의 분석은 분석단가가 저렴하고 분석감도가 좋아 널리 이용되는 방법이다. 수소화물을 형성하므로써 매트릭스와 분리된 선택적인 주입이 가능하여 이온화 방해영향과 분광학적 간섭영향을 줄일 수 있고, 액체가 도입되는 기압식 분무기의 낮은 분무효율을 거의 100%까지 향상시킬 수 있기 때문에 검출한계가 ICP-AES보다 100배 정도 낮다.

환원제로 NaBH₄를 사용하여 수소화물을 생성시키는 메카니즘은 Robbins와 Caruso⁹에 의해 처음으로 제안된 acid-borohydride반응이 지금까지 많은 과학자들의 동의를 얻고 있으나 아직 명확하지는 않다. 이때, 반응을 도와주는 산에 의해 수소화물 생성효율이 달

라지므로 지금까지 최적조건의 산을 찾기 위하여 여러 종류의 산이 쓰였다. Halicz⁵는 0.1 M hydrochloric acid와 0.1 M acetic acid-sodium acetate buffer에서 비슷한 결과를 얻었고, Castillio¹⁰는 0.1 M acetic acid-sodium acetate 용액(pH 4.5)이 가장 적합하다고 발표하였다. 그러나 pH 4.5에서 수소화물을 발생시킬 경우, 매트릭스로 존재하는 다른 금속원소의 침전이 형성되면서 게르마늄이 공침되거나 흡착을 일으킬 수 있으므로, Brindle¹¹은 0.01-0.02 M nitric acid와 L-cysteine을 사용하여 게르마늄을 정량하였다. Thompson-Pahl-avanpour¹²는 0.1 M hydrochloric acid와 1% tartaric acid에서 비슷한 방출세기를 얻었으나, tartaric acid를 사용할 경우 다른 휘발성 수소화물을 형성하는 원소들의 방해줄일 수 있음을 알아내어 게르마늄 정량시 tartaric acid가 가장 적합하다고 발표했다.

수소화물 생성에서 산의 역할이나 환원제의 농도, 이들간의 상호작용에 대한 연구로 Wang 등^{13, 14}은 수소화물 생성이 pH의 함수라 밝히고 있고, Qui 등¹⁵은 Sn을 대상으로 산의 양과 환원제-안정제의 양이 같을 때 최대 생성효율을 갖는다고 보고한 바 있다. 그러나 HG법은 환원제, 안정제 및 산의 함수일 뿐 아니라, 시료 내에 매트릭스로 존재하는 다른 금속이온이나, 반응으로 생성되는 수소기체 등이 복합적으로 작용하고 있다.

따라서 본 실험에서는 HG-ICP-AES로 게르마늄을 분석할 때, 수소화물 형성을 위한 환원조건: 산의 종류와 농도의 영향, 환원제와 안정제의 영향, 공존원소의 영향 및 시료용액 내에 잔류하는 산의 영향에 대한 연구를 진행하였다. 연구결과, phosphoric acid를 사용했을 경우 높은 감도를 보이고 공존원소의 영향을 줄일 수 있음을 이용하여 실제 시료, 몰·광석속의 게르마늄 분석에 응용해 보고 phosphoric acid의 수소화물 생성과정에서의 역할에 대해 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 기기 및 조건

본 실험에 사용된 기기는 Thermo Jarrell Ash사, Polyscan 61E 유도결합플라즈마 분광기로 작동조건은 Table 1과 같다. 수소화물을 발생시키기 위한 장치로서는 Gilson사의 Miniplus 3 연동펌프에 3개의 관을 이용하여 환원제, 산 그리고 시료를 주입시켰는데 Y

Table 1. Experimental conditions for ICP-AES

Description	Condition
R. F. generator	27.12 MHz
R. F. power	1,150 W
Plasma torch	Quartz torch
Nebulizer	High solid nebulizer
Argon gas flow rate	Coolant gas 12 L/min Auxiliary gas 1.0 L/min Carrier gas 1.4 L/min
Nebulizer argon pressure	30 PSI
Wavelength	265.118 nm
Resolution	0.008 nm
Hydride generator	Four channel peristaltic pump
Pump rate	Reducing agent 0.45 mL/min Acid 2.4 mL/min Sample 2.6 mL/min

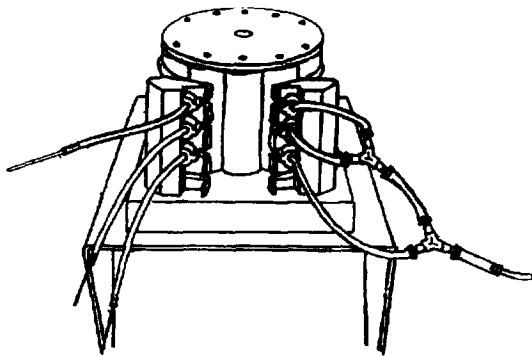


Fig. 1. The structure of the HG system.

자 연결 부분을 달아 서로 섞여서 관을 통하는 동안 환원반응이 일어난 후 플라즈마에 도입되도록 하였다. 이의 구조는 Fig. 1과 같다.

2.2. 시약 및 시료 전처리

실험에 사용된 Ge 표준용액은 $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$ 을 물에 녹여 만든 Spex사의 1,000 $\mu\text{g/L}$ 용액을 묽혀서 사용하였다. NaBH_4 와 NaOH , 그리고 여러 종류의 산들은 모두 분석급 이상의 순도를 갖는 것으로 정제하지 않고 사용하였다. 특히 본 연구에서 중점을 둔 phosphoric acid는 ICP-MS로 분석하였다. Phosphoric acid는 광물로부터 얻기 때문에 다른 산보다 불순물이 많았지만 Ge는 검출되지 않았으며 실험에 방해할 일으키는 원

소들도 검출되지 않았다.

산의 종류와 농도의 영향, 환원제와 안정제의 영향, pH의 영향, 공존원소의 영향 및 시료용액내에 잔류하는 산의 영향을 살펴보기 위하여 0.1 $\mu\text{g/L}$ Ge를 가지고 여러 가지 조건을 바꾸어 가면서 수소화물 생성효율을 비교하였고 또한, 실제 시료에의 응용을 위해 사용한 물, 광석 시료는 Ge를 미량 함유한 것들로써 산처리 후 HG-ICP-AES와 ICP-MS로 비교 분석해 결과를 얻었다.

2.2.1. 물 시료

물 시료를 전처리없이 직접 ICP-MS와 ICP-AES로 정량하여 결과를 얻었다. 전처리방법에 따른 회수율을 비교하기 위해 시료를 5 mL씩 취하여 1) nitric acid (2 mL) 2) sulfuric acid (1 mL) 3) nitric acid (2 mL) + sulfuric acid (1 mL) 4) phosphoric acid (1 mL)를 가하여 가열한 후 50 mL 플라스크에 옮겨 표선까지 탈이온수로 묽혀서 용액을 준비하였다. Phosphoric acid가 전처리에 사용될 때와 환원반응시 사용될 때 어떤 차이가 있는지 알아보기 위하여, 시료 5 mL에 위의 1), 2), 3)과 동일한 산과 각각에 phosphoric acid를 1 mL씩 첨가하여 전처리 한 후 정량하여, 위에서 얻은 결과와 비교하였다.

2.2.2. 암석 시료

0.5 g의 시료를 취하여 microwave digestion system (Milestone-MLS 1200)으로 단계 1 : 200 W, 5 min. → 0 W, 5 min. → 200 W, 10 min. → 400 W, 10 min. → 600 W, 5 min. → 400 W, 10 min. → 600 W, 5 min. → 0 W, 10 min. 단계 2 : 600 W, 6 min. 조건으로 전처리를 행하고 50 mL 플라스크에 옮긴 후 탈이온수로 묽혔다. 이때 사용된 산은 단계 1에서 hydrofluoric acid (2 mL) + nitric acid (5 mL), 단계 2에서는 10% boric acid (5 mL)였다. 또한 똑같은 조작을 열린 상태인 비커에서 행하여 얼마나 손실이 있는지 비교하여 보았다.

3. 결과 및 고찰

Figs. 2-9에 도시된 data는 환원제로서 2% NaBH_4 -0.1% NaOH 와 보조산으로 2% tartaric acid를 사용하여 0.1 $\mu\text{g/L}$ Ge의 수소화물 생성시 얻어지는 방출세기를 100으로 보고, 환산하여 나타낸 값들이다.

3.1. 산과 환원제 및 안정제에 의한 영향

본 연구에서는 무기산 6종류와 유기산 6종류로 Ge의 수소화물을 생성시켰다. 환원제 2% NaBH₄에 안정제로 0.1% NaOH를 첨가하여 0.1 μg/L Ge의 수소화물을 생성시킨 경우 얻어진 결과는 Fig. 2와 같다. 수소화물 생성시 반응에 의해 생성된 차가운 기체들 즉 수소, 수소화물들이 주입되면서 플라즈마를 불안정화

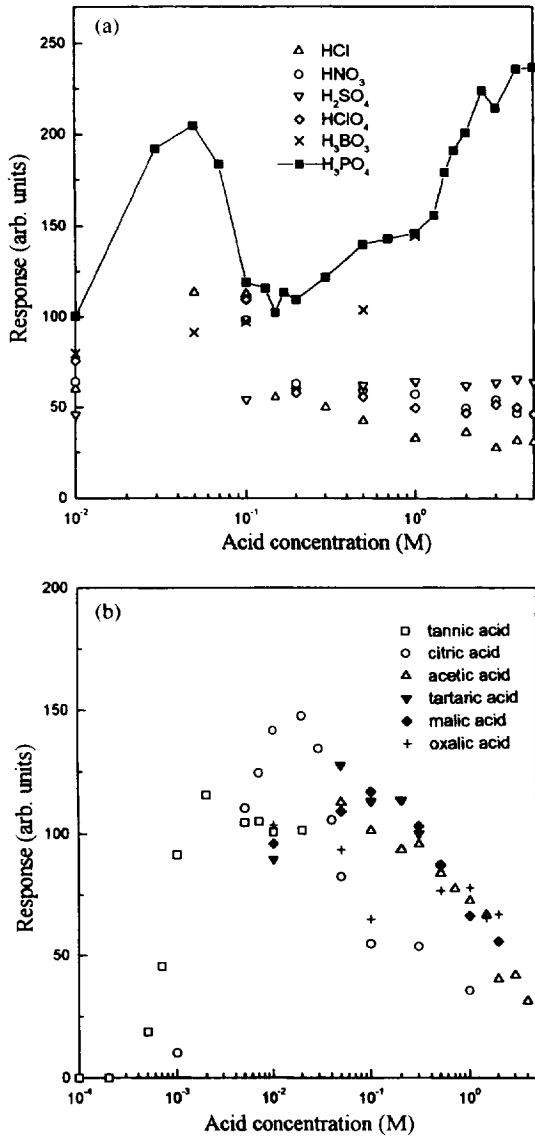


Fig. 2. Effect of (a) inorganic acids and (b) organic acids on the relative atomic emission intensity of 0.1 mg/L Ge in the HG-ICP-AES system.

시키기 때문에 data들의 RSD가 크다.

가장 높은 수소화물 생성효율을 나타낸 산은 phosphoric acid였다. 5×10^{-2} M에서 2% tartaric acid를 사용한 것보다 2배 정도의 높은 효율을 보였고, 산의 농도가 증가함에 따라 효율이 감소했다가 높은 농도에서 다시 효율이 증가했다. 어떤 농도에서나 2% tartaric acid를 사용한 것보다 높은 값을 보이며 phosphoric acid의 농도가 증가하면 할수록 방출세기도 증가했다. 하지만 4 M 이상에서는 더 이상의 변화가 없었다. Boric acid의 경우는 phosphoric acid보다 작지만 다른 무기산보다는 큰 생성효율을 보여주며 농도가 높아질수록 방출세기도 증가했다. 1 M 보다 높은 영역에서 더욱 증가된 생성효율을 나타내리라 기대되나 물에 대한 산의 용해도에 한계가 있어 실험을 수행치 못했다. 환원성 산인 hydrochloric acid는 0.1 M에서 가장 높은 생성효율을 보이며 그 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 보였다. Perchloric acid는 hydrochloric acid와 비슷한 경향을 나타내고, nitric acid는 산화성 성질 때문에 환원율이 낮았다. Sulfuric acid를 사용한 경우 가장 낮은 생성효율을 보였는데 위에서 얻은 결과들은 Thompson¹²이나 Nakahara¹⁶ 등이 보고한 결과와 비슷한 양상임을 알 수 있다. 주목할만한 것은

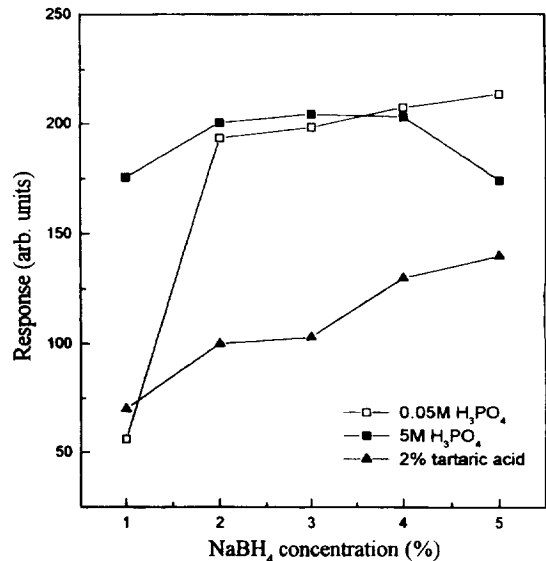


Fig. 3. The emission intensity of 0.1 mg/L Ge as a function of the NaBH₄ concentration for three different acids used in the HG-ICP-AES system. The stabilizing agent was 0.1% NaOH.

phosphoric acid를 사용한 경우 수소화물 생성효율이 어느 산보다도 높아, 검출한계를 낮출 수 있음을 알 수 있다.

유기산의 경우는 10^{-3} - 10^{-2} M에서 비교적 높은 방출세기들이 얻어졌고 2×10^{-2} M citric acid에서 가장 높은 값을 얻었다. 유기산을 사용할 경우, 넓은 농도 범위에서 생성효율의 변화가 작다고 발표하였으나, 본 연구에서는 1 M을 넘어선 농도에서는 생성효율이 저조하였다.

수소화물 생성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 환원제이다. 환원이 100% 일어나기 위한 환원제의 조건을 알아본 실험 결과가 Fig. 3에 있다. 이는 산의 농도에 관계없이 환원제가 2% 이상이어야만 완전한 환원반응이 가능하다는 것을 알려준다. 5 M phosphoric acid와 5% NaBH₄를 사용한 HG법에서 수소화물 생성효율이 감소한 것은 높은 농도의 산과 NaBH₄의 격렬한 반응으로 인해 다량 발생된 수소 기체때문에 플라즈마가 급격히 불안정화되어 감도가 떨어지기 때문이다.

환원제의 농도를 2%와 5%로 주입하면서 얻은 결

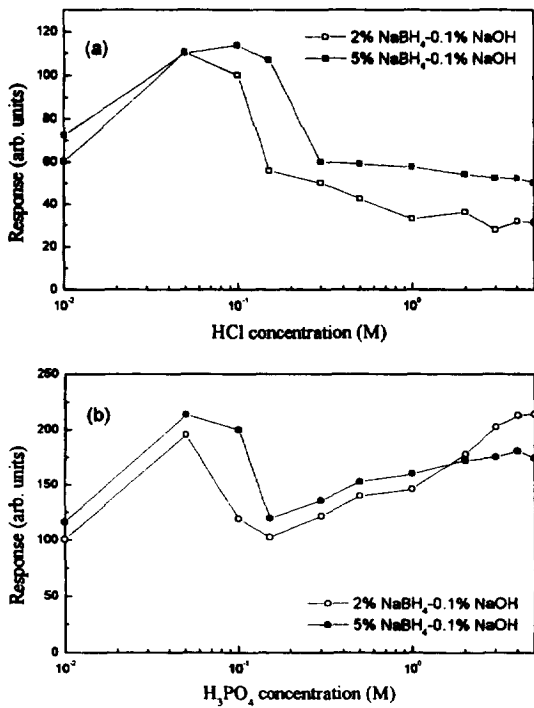


Fig. 4. Effect of reducing agent on the relative atomic emission intensity of 0.1 mg/L Ge in the HG-ICP-AES system. (a) HCl, (b) H₃PO₄

과는 Fig. 4이다. NaBH₄의 농도가 5%로 증가하면, 전체적으로 방출세기는 증가하고 최대 생성효율을 보이는 산의 농도는 높은 쪽으로 이동한다. 안정제의 농도를 0.1%와 1%로 사용하여 얻어진 결과는 Fig. 5에 있다. NaOH가 1%인 경우 hydrochloric acid와 phosphoric acid, 모두 방출세기는 증가되고 최대 생성효율을 보이는 산의 농도는 높아진다. Hydrochloric acid의 경우 주입 속도를 고려하여 산과 환원제-안정제의 양을 계산해보면 Table 2와 같다. Phosphoric acid는 일부분만이 해리($K_a = 7.11 \times 10^{-3}$)되므로 위의 계산이 무의미하다. Qiu 등¹⁵이 제시했던 산과 환원제 및 안정제의 관계는 본 실험결과에서 보여지지 않았고, 주목할만한 결과는 환원제와 안정제의 농도가 증가되었을 때 최대 생성효율을 보이는 산의 농도가 전체적으로 높은 쪽으로 이동하고 농도영역이 넓어진다는 사실이다. 환원제의 농도가 증가하면 환원 능력이 커져 수소화물 생성효율이 높아지는 것이라 생각되나, 안정제인 NaOH의 농도가 증가될 때 높은 방출세기를 얻는 이유는 앞으로 연구되어야겠다.¹⁷ 또한 환원제나 안정제

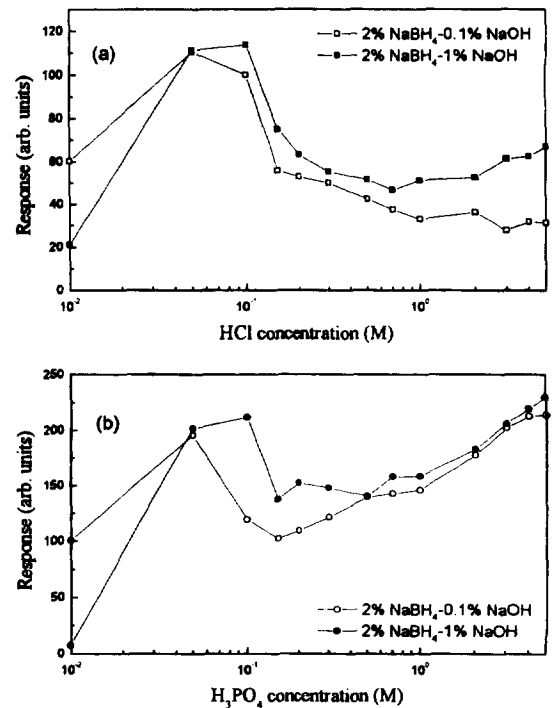


Fig. 5. Effect of stabilizing agent on the relative atomic emission intensity of 0.1 mg/L Ge in the HG-ICP system. (a) HCl, (b) H₃PO₄

Table 2. The comparison of the amount of the NaBH₄-NaOH solution with the amount of the hydrochloric acid at maximum signal in Fig. 4(a) and in Fig. 5(a)

Amount	Reagent	2% NaBH ₄	5% NaBH ₄	2% NaBH ₄	2% NaBH ₄
		-0.1% NaOH	-0.1% NaOH	-0.1% NaOH	-1% NaOH
The amount of NaBH ₄ -NaOH solution (mmol/min)		0.25	0.67	0.25	0.35
The amount of hydrochloric acid (mmol/min)		0.12-0.24	0.12-0.36	0.12-0.24	0.12-0.24

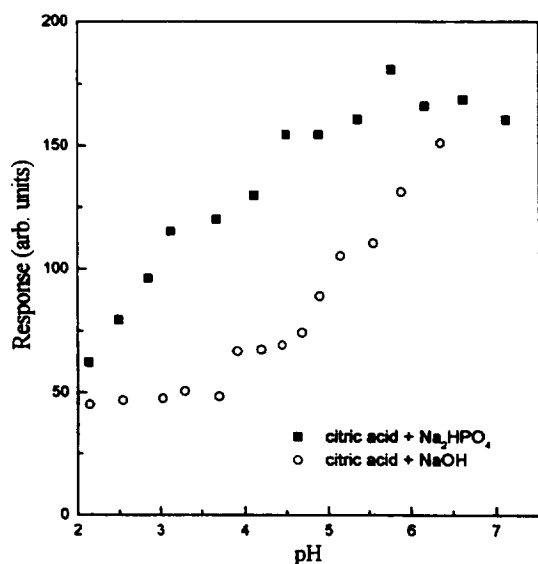


Fig. 6. Effect of pH on the relative atomic emission intensity of 0.1 mg/L Ge in the HG-ICP-AES system.

의 농도가 증가되면 최대 생성효율을 나타내는 산의 농도도 높은 쪽으로 이동된다는 사실로부터 HG법에서 산의 역할 중 하나가 환원제와 안정제의 중화라는 것을 확인할 수 있다.

3.2. pH에 의한 영향

수소화물 생성의 pH 의존성에 대한 논문은 오래전부터 최근까지 발표되고 있다. 용액의 pH가 낮으면 산과 환원제-안정제의 격렬한 반응에 의해 수소기체가 다량 발생하여 수소화물의 농도를 묽히는 효과를 가져오므로 방출세기가 감소되고, pH가 높으면 수산화물이 형성되어 수소화물의 생성이 어렵다. 따라서 Ge의 경우, 94년에 Luo 등¹⁸에 의한 연구결과를 보면 반응후의 pH가 2-12일 때 생성효율이 좋았고, Castillo 등¹⁰에 의하면 pH 4.5가 가장 적합하다고 발표하고 있다.

본 실험에서는 pH에 의한 영향을 살펴보기 위하여 산 대신에 pH 2-7까지의 buffer를 주입하면서 수소화물을 발생시켰다. 결과는 Fig. 6에 보여지는 것처럼 pH 5 이상이어야만 2% tartaric acid를 사용할 때와 비슷한 방출세기를 얻을 수 있었고, pH가 증가할수록 방출세기도 증가하였다. 그러나 같은 pH 영역이라도 phosphate ion이 함유된 buffer를 사용한 경우 훨씬 좋은 수소화물 생성효율을 얻었다. 이로써 Ge의 수소화물 생성은 강한 산성보다는 약한 산성에서 잘 이루어지고, 수소화물 생성반응에는 pH만이 아닌 다른 요인이 더불어 작용하고 있음을 phosphate ion이 함유된 pH buffer의 data로부터 알 수 있다.

3.3. Phosphoric acid와 phosphate ion에 의한 영향

지금까지 결과들을 보면 phosphoric acid의 사용이 Ge 수소화물 생성에 다른 산보다 특히 유용함을 알 수 있다. 따라서 phosphoric acid의 영향에 대한 실험을 여러 가지 수행해 보았다.

먼저 phosphoric acid가 직접주입법으로 ICP-AES에서 Ge를 정량할 때도 영향을 미치는지 알아보고자 Ge용액의 매트릭스로 phosphoric acid를 사용하여 실험해 보았으나 아무런 변화도 발견하지 못했다.

또한 HG법에서 phosphoric acid의 사용이 다른 원소에게도 좋은 생성효율을 보이는지 알아보기 위해 같은 족의 Pb, Sn, 5족의 As, 6족의 Se로 실험을 해 보았으나 오히려 바탕선이 들뜨는 현상을 보였다.

Phosphoric acid의 양이 증가할수록 방출세기도 증가하므로 분광학적 간섭이나 원자화, 이온화과정에 영향이 있는지 알아보았다. 앞에서 언급한 것처럼 phosphoric acid에는 Ge가 불순물로서 존재하지 않았고, phosphoric acid로 바탕용액을 HG법에서 정량한 결과 아무런 signal을 얻을 수 없었다. 이로서 분광학적 간섭이 아님을 확인할 수 있었다. 또한 ICP-AES에서 phosphate ion이 도입되면 plasma의 온도가 상승하여

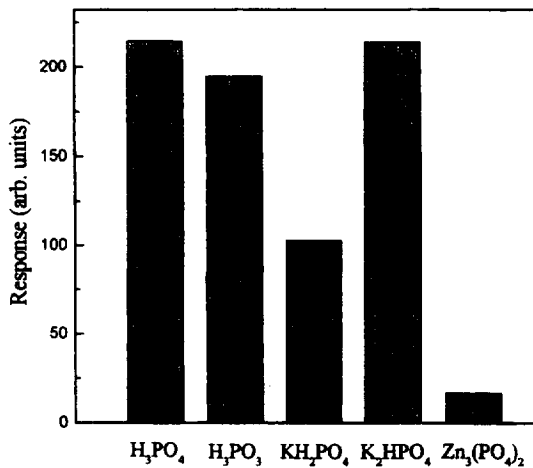


Fig. 7. The emission intensity of 0.1 mg/L Ge in 1 M solutions containing phosphate ions. 2% tartaric acid was used as an auxiliary acid.

원자화나 이온화 효율이 높아지지만 본 실험에서는 phosphoric acid가 ICP-AES로 정량할 때가 아닌 HG-ICP-AES에서만 방출세기를 증가시키므로 이 단계의 영향도 없다고 생각된다.

Phosphoric acid가 아닌 phosphate ion이 존재함에 의한 영향인지 알아보려고 Ge의 매트릭스로서 phosphate ion이 존재할 수 있도록 다른 형태의 화합물을 물에만 녹여 준비한 다음, 수소화물의 방출세기를 얻었다(Fig. 7). H_3PO_4 나 K_2HPO_4 는 phosphoric acid와 비슷한 높은 생성효율을 보여주었고, KH_2PO_4 는 tartaric acid를 사용한 경우보다 다소 높은 생성효율을 보였다. $Zn_3(PO_4)_2$ 는 물에 대한 용해도가 작고 Zn의 방해 효과 때문에 매우 저조한 결과를 보였다. 이 실험으로 Ge을 HG법에서 정량할 때 phosphate ion이 존재하면 수소화물 생성효율이 좋아진다는 사실을 알았다.

수소화물 생성 메커니즘은 크게 환원제의 해리 단계와 수소화물의 형성단계로 나눌 수 있다. 환원제의 해리 반응은 산에 의해 개시되고 용액의 환경에 따라 부 반응이 진행될 수 있으므로 pH는 중요한 요인이다. 이때 생성된 수소 라디칼은 수소화물을 형성하는 원천이 된다. Phosphoric acid가 Ge의 수소화물 생성 효율을 높이고 오히려 다른 원소의 수소화물 생성시에는 낮은 효율을 보임을 고려한다면 phosphoric acid는 이 단계에서 다른 산과 마찬가지로의 역할을 할 것

으로 생각된다.

수소화물 형성과정은 분석원소가 수소 라디칼과 반응하여 수소화물이 되는 단계로 여러 요인-분석하는 원소의 산화상태¹⁹와 결합형태,²⁰ 용액의 pH,¹⁴ 공존하는 원소와 음이온¹⁰ 등이 복합적으로 작용하고 있다. 분석원소는 용액 안에서 pH가 낮으면 산의 음이온 착물로, pH가 높으면 수산화물로, 또한 공존하는 원소와 결합되거나 침전을 일으킬 수 있으므로 환원 반응은 불가능해진다.

그러나 본 실험결과는 공존하는 음이온이 수소화물 형성을 방해하는 것만은 아니라는 결과를 보여 준다. Ge가 착물을 이루면 수소화물 형성이 어렵다고 생각했으나 Ge와의 착물 형성 상수가 큰 tannic acid나 oxalic acid를 보조산으로 사용했을 때 수소화물 생성 효율은 아주 나쁘지 않았다. 하지만 매트릭스로 이런 산들을 사용했을 때 안정화상수가 큰 이유로 생성효율이 저조했다. 이는 수소화물 형성과정이 순간적인 반응이므로 tannic acid나 oxalic acid가 매트릭스로 존재할 때와 보조산으로 사용할 때 차이를 보여주는 것으로 사료된다.

Phosphoric acid는 매트릭스로 존재할 때나 보조산으로 사용하는 2가지 경우 모두에서 좋은 생성효율을 주었다. 이는 phosphoric acid와 Ge이 불안정한 착물을 형성함으로써, 여러 형태로 존재하여 수소화물 형성이 불가능한 Ge를 용이하게 $NaBH_4$ 로 환원시켜 수소화물 생성효율이 증가된 것으로 생각된다.

3.4. 잔류산과 공존원소의 영향

HG법에서 Ge을 정량할 때 phosphoric acid의 유용성을 알아보려고, 전처리시 필수불가결하게 사용되는 산들이 Ge의 매트릭스로 존재할 때 환원반응이 어떻게 진행되는지 실험해 보았다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 phosphoric acid가 1 M 이상 존재하기 전까지는 Ge 용액내에 과량(5%)으로 존재하는 강산: sulfuric acid, nitric acid, perchloric acid, hydrochloric acid의 지배를 받아 수소화물 생성효율은 매우 낮았다. 따라서 실제 시료를 정량함에 있어서는 phosphoric acid가 2 M 이상의 농도를 가져야만 매트릭스로 작용하는 다른 산들의 영향을 받지 않고 좋은 수소화물 생성효율을 나타낼 수 있다.

HG법은 시료용액 안에 공존하는 다른 원소들에 의해 많은 방해 받는다. Tartaric acid가 Ge 정량시 보

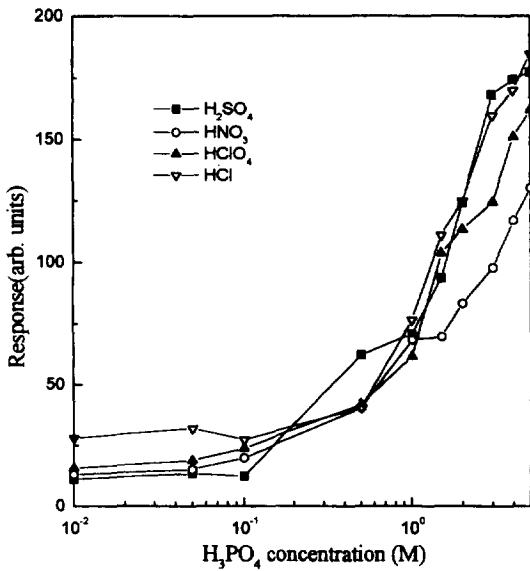


Fig. 8. The emission intensity of 0.1 mg/L Ge in 5% (v/v) cited media as a function of phosphoric acid concentration.

조산으로 주로 사용되어온 이유는 방출세기가 hydrochloric acid와 비슷하고, 다른 원소들과 착물을 형성하여 방해효과를 현저하게 줄였기 때문이다.²¹ Phosphoric acid가 사용될 때는 공존원소들의 방해영향이 얼마나 존재하는지 알아본 결과가 Table 3이다. 이때 사용된 phosphoric acid의 농도는 2.5 M로, 앞의 결과들에서 방출세기도 좋고, 잔류하는 산의 영향을 받지 않는 것으로 밝혀진 농도이다. 또한 공존원소로 선택된 16개의 원소들은 다른 문헌^{12,22}에서 Ge를 HG법으로 정량 시 방해를 일으킨다고 발표된 것들이다. 실험 결과, 대부분 원소들의 방해효과는 다른 문헌보다 적거나 비슷하게 나타났으며, 심하게 방해를 일으킨 원소들은 Rh, Pd, Au, Ni이었는데, 이 원소들이 존재할 때 Ge의 signal은 보이지 않았다. 이는 위의 원소들이 우선적으로 NaBH₄와 환원반응을 일으켜 Ge의 수소화물 형성을 저지했기 때문으로 사료된다. 또한, 공존원소들의 영향을 2.5 M phosphoric acid에 2% tartaric acid를 섞은 혼합산으로도 비교하여 보았다. Phosphoric acid만을 사용했을 때보다 방해정도가 약간 감소하였지만 커다란 차이는 존재하지 않았다. 이로써 phosphoric acid만을 사용하여도 공존하는 원소들의 방해를 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

Table 3. Recovery of Ge (0.1 µg/L) standard solution with interfering metals* in the HG-ICP-AES system (unit : %)

Element	2.5 M Phosphoric acid	Element	2.5 M Phosphoric acid + 2% tartaric acid
Al	91.9	Al	100
Au	0	Au	0
Cd	89.3	Cd	92.5
Co	75.3	Co	77.7
Cu	75.4	Cu	76.5
Fe	98	Fe	95.7
Hg	100	Hg	95.2
Mg	100	Mg	100
Mo	100	Mo	93.2
Ni	9.4	Ni	13.9
Pb	100	Pb	100
Pd	0	Pd	0
Rh	0	Rh	0
Se	70.7	Se	85.5
Te	90	Te	92.5
Zn	68.6	Zn	82

*Metal concentration was 50 µg/mL in each solution.

Table 4. Detection limits of a Ge standard solution in the HG-ICP-AES system

	2% Tartaric acid	2.5 M Phosphoric acid + 2% tartaric acid
SBR	191.1	465.6
RSD	22.0	7.45
D.L.(µg/L)	0.23	0.03

3.5. 실제 시료 응용

3.5.1. 검정곡선과 검출한계

2% tartaric acid, 2.5 M phosphoric acid와 2% tartaric acid의 혼합산을 사용하여 얻은 검정곡선의 직선성(R = 0.99967과 R = 0.99960)은 아주 좋았다. 검출한계는 Table 4에서 보는 바와 같이, 2.5 M phosphoric acid의 혼합산을 사용한 경우 높은 SBR과 낮은 RSD로 인하여 0.03 µg/L라는 10배 정도 낮은 검출한계를 구할 수 있었다. 본 실험에서는 기기를 최적조건으로 실험을 행한 것이 아니므로 검출한계는 더 낮아질 수 있으리라 기대된다.

3.5.2. 물 시료

물 시료를 여러 산을 이용해 전처리 한 후, HG법으로 정량한 결과가 Table 5이다. 먼저 주목해야 할 사실은 전처리를 하지 않은 물 시료를 ICP-AES와 HG-ICP-AES로 정량한 결과가 상이하다는 것이다. 이는 용액안에 Ge이 여러 가지 형태의 유기 금속 화합물로 존재하기 때문인데, Ge화합물은 수용액에서 $((\text{CH}_3)_n\text{Ge}(\text{OH})_{4-n}; n=0, 1, 2 \text{과 } 3)$ 의 형태를 갖는다고 보고되고 있다.²³ 유기 금속 화합물에는 일반적으로 비극성이면서 난치환성 성격의 M-C(C: 탄소)결합과 극성이면서 쉽게 끊어지는 결합 M-X(X: 산소, 질소, 할로젠 원소 등)를 갖는다. 따라서 화학적 처리없이 용액을 약한 환원제인 NaBH_4 로 환원을 시키면 수소화물 생성이 어렵고, GeH_4 가 아닌 다른 형태의 수소화물이 형성될 수 있다. 이는 기체로서의 주입이 불가능함을 의미하며 오히려 환원제와 보조산 용액으로 인한 물림 효과만이 존재하여 Ge의 회수율은 낮게 된다. 그러나 직접 플라즈마로 주입시에는 고온에 의해 결합이 끊어진 채 원자화나 이온화가 가능하여 정확한 함량을 얻을 수 있게 된다.

산을 가하여 전처리를 행한 경우, nitric acid를 사용하였을 때에는 휘발성인 화합물(예: GeO 등)을 형성해 모두 손실되었고, sulfuric acid를 사용하였을 때와 nitric acid + sulfuric acid를 사용하였을 때는 거의 100% 회수율을 보여준다. 따라서 Ge의 전처리시 sulfuric acid가 존재하면 안정한 화합물 형태(예: GeO_2 등)가 되어 열린 상태에서 전처리를 행하여도 손실을 줄일 수 있다는 사실을 알 수 있다.

Phosphoric acid가 보조산이 아닌 전처리시 사용된다면 정량을 하는데 있어서 어떤 결과를 가져오는지 실험을 행한 결과, phosphoric acid가 들어감으로 인해 같은 전처리 방법과 정량 방법을 쓰더라도 Ge의 함량이 높게 검출되었다. 이는 phosphate ion이 용액안에 존재하여 수소화물 생성효율이 커져 방출세기가 증가했기 때문이다. 따라서 Ge의 전처리시 phosphoric acid를 사용하고 이 용액을 다른산을 보조산으로 HG법에서 정량을 하였다면 잘못된 함량을 구할 수 있으므로 주의할 해야 한다.

3.5.3. 암석 시료

Ge는 Cl, F 등과 화합물을 이루면 휘발성이 강하여 전처리시 손실이 있을 수 있으므로 특별한 장치나 단

Table 5. Analytical results for a water sample (unit : mg/L)

Determination method Digestion method	ICP-MS & ICP-AES	HG-ICP-AES	
		2% Tartaric acid	2.5 M Phosphoric acid + 2% tartaric acid
Without digestion	0.68	0.024	0.013
HNO_3		0.000	0.000
H_2SO_4		0.621	0.664
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$		0.656	0.678
H_3PO_4		0.297	0.219
$\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$		0.436	
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$		0.816	
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$		0.874	

Table 6. Analytical results for a rock sample (unit : mg/kg)

Determination method Digestion method	HG-ICP-AES	
	2% Tartaric acid	2.5 M Phosphoric acid + 2% tartaric acid
Closed	5.94	3.93
Open	1.14	0.92

린 장치에서 전처리가 이루어져야 한다. 본 실험에서는 microwave digestion 기기를 사용하여 화장품 등의 원료로 많이 사용되는 암석중의 Ge를 Davidson의 방법²⁴에 따라 전처리 하여 정량하였다. Ge를 hydrofluoric acid를 사용하여 침전시킨 다음, nitric acid와 boric acid로 용해시켰다. 이때 boric acid는 F의 염을 녹이는 역할과 남아있는 위험한 hydrofluoric acid를 중화시키는 역할을 한다. 똑같은 방법으로 열린 비커 상태에서 전처리를 행하여 2% tartaric acid, 2.5 M phosphoric acid와 2% tartaric acid의 혼합산으로 정량하여 얻은 결과는 Table 6과 같다. 닫힌 상태와 열린 상태에서 전처리한 결과를 비교해 보면 열린 상태의 전처리시 80%에 가까운 Ge이 손실되었음을 알 수 있다.

Tartaric acid와 phosphoric acid의 혼합산으로 정량한 결과에 차이가 나는 이유는 boric acid의 사용으로 인한 영향이다. Boric acid나 phosphoric acid를 각각 보조산으로 사용할 경우 다른 산보다 높은 수소화물 생성효율을 얻었음에도 불구하고 두 가지 산을 함께 존재하면 오히려 생성효율이 감소했다.

4. 결 론

HG-ICP-AES를 이용하여 Ge를 분석할 때 산, 환원제(NaBH_4), 안정제(NaOH)에 따른 수소화물 생성효율을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 보조산으로 phosphoric acid를 사용하면 다른 산의 사용보다 높은 생성효율과 다른 경향성을 보였고, 같은 pH 영역이라도 phosphate ion이 존재하는 buffer의 사용이 더 높은 수소화물 생성효율을 보였다.

2. 환원제와 안정제의 농도가 증가할수록 수소화물 생성효율이 높았고, 최대생성효율을 보이는 산의 농도도 증가하였으며 농도 영역은 넓어졌다.

3. 시료 용액내에 잔류하는 산이나 공존원소의 영향을 받지 않기 위한 2.5 M phosphoric acid를 물 시료, 암석 시료 분석에 사용하였다.

4. Tartaric acid를 사용할 때 검출한계는 $0.23 \mu\text{g/L}$ 이고, phosphoric acid를 사용할 때 검출한계는 $0.03 \mu\text{g/L}$ 였다.

참고문헌

- H. H. Krause and O. H. Johnson, *Anal. Chem.*, **25**, 134-138 (1953).
- H. J. Cluley, *Analyst*, **76**, 517 (1951).
- H. Shen, Z. Wang and G. Xu, *Analyst*, **112**, 887-889 (1987).
- C. Sun, Q. Gao, J. Xi and H. Xu, *Anal. Chim. Acta*, **309**, 89-93 (1995).
- L. Halicz, *Analyst*, **110**, 943-946 (1985).
- M. Thompson and J. N. Walsh, "Hand Book of Inductively Coupled Plasma Spectrometry", Blackie & Son Ltd., 1986.
- O. H. Haug and L. Yiping, *J. of Anal. Atom. Spectrometry*, **10**, 1069-1076 (1995).
- A. Montaser and D. W. Golightly, "Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry", VCH Inc., 1992.
- W. B. Robbins and J. A. Caruso, *Anal. Chem.*, **51**, 889A-899A (1979).
- J. R. Castillo, J. Lanaja and J. Aznarez, *Analyst*, **107**, 89-95 (1982).
- I. D. Brindle and X.-C. Le, *J. of Anal. Atom. Spectrometry*, **4**, 227 (1989).
- M. Thompson and B. Pahlavanpour, *Anal. Chim. Acta*, **109**, 251-258 (1979).
- X. Wang and R. M. Barnes, *Spectrochim. Acta*, **41B**, 967-977 (1986).
- X. Wang and R. M. Barnes, *Spectrochim. Acta*, **42B**, 139-156 (1987).
- D. R. Qiu, C. Vandecasteele, K. Vermeiren and R. Dams, *Spectrochim. Acta*, **45B**, 439-451 (1990).
- T. Nakahara and T. Wasa, *Microchem. J.*, **49**, 202-212 (1994).
- V. Marleen, J. Baart and H. Deelstra, *Talanta*, **27**, 633-639 (1980).
- X. Luo, D. Qiu, Z. Chen and S. Zhu, *Fenxi Huaxue*, **21**, 1241-1245 (1993).
- Narsito and J. Agerdenbos, *Anal. Chim. Acta*, **197**, 315-321 (1987).
- M. O. Andrae and J. T. Byrd, *Anal. Chim. Acta*, **156**, 147-157 (1984).
- P. Smichowski and J. Marrero, *Anal. Chim. Acta*, **376**, 283-291 (1998).
- W.-W. Ding and R. E. Sturgeon, *Anal. Chem.*, **69**, 527-531 (1997).
- T. Sasaki, Y. Sohrin, H. Hasegawa, H. Kokusen and M. Matsui, *Anal. Chem.*, **66**, 271-275 (1994).
- R. A. Davidson, D. D. Harbuck and D. D. Hammargren, *Atomic Spectroscopy*, **11**, 7-12 (1990).