

휘발성 원소들의 원자흡수 분광분석을 위한  
매트릭스 개선에 관한 연구 (제 2 보).  
전열 원자화에 의한 흔적량 게르마늄의 정량

崔好星 · 崔繼文 · 金榮相\*  
고려대학교 자연과학대학 화학과  
(1995. 8. 9 접수)

Matrix Modification for Atomic Absorption Spectrophotometric  
Determination of Volatile Elements (II).  
Determination of Trace Germanium by Electrothermal Atomization

Ho-Sung Choi, Jong-Moon Choi, and Young-Sang Kim\*  
Department of Chemistry, Korea University, Jochiwon 339-700, Korea  
(Received August 9, 1995)

요 약. 물시료 중 존재하는 흔적량 게르마늄을 전열 원자흡수 분광광도법으로 정량하기 위해 사용되는 매트릭스 개선제의 종류와 사용량, 이에 따른 회화 및 원자화 온도의 변화, 보조제의 사용여부 및 양에 관하여 연구하였다. 게르마늄은 회화단계에서 이산화 게르마늄이 흑연로 성분인 탄소로 인해 휘발성 일산화 게르마늄으로 환원되어 감도 및 재현성을 저하시킨다. 따라서 개선제를 사용하여 게르마늄을 열적 및 화학적으로 안정화시켜야 한다. 이를 위해 단일 개선제를 사용할 경우 팔라듐이 가장 좋은 효율을 나타내었다. 이 경우 원자화온도는 변화시키지 않지만, 회화온도는 800 °C에서 1,000 °C로 올릴 수 있었고 흡광도도 증가하였다. 이런 조건에서 팔라듐의 농도가 게르마늄에 대해 물비로 14~100배인 10~70 µg/mL까지 흡광도가 일정하였다. 보조개선제의 사용도 검토하였는데, 1% 수산화암모늄을 가하여 회화온도를 1,100 °C까지 증가시켰다. 이제까지 검토한 최적조건을 바탕으로 광전수 3가지를 분석한 결과 게르마늄이 2.46, 1.60 및 0.020 µg/mL이었다. 끝으로, 시료에 일정량의 게르마늄을 첨가하여 얻은 회수율은 모두 95% 이상으로 정량적이라고 할 수 있고, 검출한계는 6.9 ng/mL로 흔적량 게르마늄 분석에 유용한 것으로 판단되었다.

**ABSTRACT.** A matrix modification was studied for the determination of trace germanium in mineral waters by electrothermal atomic absorption spectrophotometry (ET-AAS). For this, the type and quantity of modifier as well as the use of auxiliary modifier were investigated to realize the efficient modification. Germanium suffers from low sensitivity and poor reproducibility in ET-AAS determination because of the premature loss of germanium via volatile germanium monoxide formation when heated in the presence of carbon. Therefore, the addition of a matrix modifier is necessary to stabilize the germanium, thermally and chemically. By the addition of palladium (10 µg/mL) as a single modifier to the sample containing 500 ng/mL germanium, the charring temperature could be raised from 800 to 1,000 °C and its absorbance was also increased, but the atomization temperature was not raised. In this case, the absorbance of germanium was not changed in the range of 10~70 µg/mL of palladium added. On the other hand, it was considered that the use of a mixed modifier could modify the matrix more effectively than with a single modifier. The best results were obtained by using 1% ammonium hydroxide as an auxiliary modifier together with 10 µg/mL palladium. The charring temperature could be raised from 800 to 1,100 °C without any change of the atomization temperature. With above optimum conditions, the trace amount

of germanium in several mineral waters were determined by a calibration curve method, and good recoveries of more than 95% were also obtained in the samples in which a given amount of germanium was spiked. The detection limit of this method was about 6.9 ng/mL.

## 서 론

게르마늄은 Winkler에 의해서 발견되었지만, 이전에 Mendeleev가 처음으로 제안한 주기율표로부터 원소의 성질이 비교적 정확히 예측되었다. 자연계에서 게르마늄은  $^{70}\text{Ge}$ (20.52%),  $^{72}\text{Ge}$ (27.43%),  $^{73}\text{Ge}$ (7.76%),  $^{74}\text{Ge}$ (36.54%),  $^{76}\text{Ge}$ (7.76%)의 다섯 가지 동위원소로 존재하며, 지각의 화강암층에 미량 함유되어 있다고 알려져 있다.<sup>1</sup> 반도체의 주요성분으로 각광을 받게된 게르마늄은 그 밖에도 폴리에스테르용 촉매, 광섬유용 합성 석영의 도우브재료, 광학재료 등으로 산업적 이용이 점차 증가하고 있다.<sup>2</sup> 그러나 최근에 게르마늄이 셀렌과 함께 항암역할을 한다고 알려지면서, 일반인과 의학계의 관심이 크게 증가하고 있는 실정이다. 이처럼 중요성이 대두되고 있는 게르마늄에 대한 분석기술로는 무게분석법,<sup>3</sup> 부피분석법,<sup>4</sup> 비색법,<sup>5</sup> 불꽃 원자흡수 분광법,<sup>6</sup> 전기화학적 방법,<sup>7</sup> ICP 방출 분광법<sup>8</sup> 등이 있다.

불꽃 원자흡수 분광법에서, 게르마늄의 높은 원자화 온도 때문에 Amos 등<sup>9</sup>은 공기-아세틸렌 불꽃에서 게르마늄의 감도는 120  $\mu\text{g/mL}$  정도라고 보고한 바 있으며, Manning<sup>10</sup>은  $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$  불꽃에서 1ppm의 검출한계를 얻은 바 있다. 그리고 Kirkbright<sup>11</sup>는 아르곤으로 감싸진  $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$  불꽃에서 0.2 ppm 이하의 검출한계를 얻을 수 있었던 것처럼 분석이 어렵다고 알려져 있다. 이 방법에 예비농축법을 병행해서 수행할 수 있으나 실험단계가 증가하고, 오염물이 유입될 가능성이 있으므로 신속하고 정확한 분석법이 되지 못한다. 또, 수소화를 생성기법은 감도는 좋으나 수소화물 생성효율이 좋지 못하여 정밀도가 떨어진다. 한편, ICP 방출분광법으로 분석하기에는 장비가 고가이어서 보편화가 되지 않았을 뿐만 아니라 분석단가를 높이는 결과를 초래한다.

그러나 흑연로를 이용한 원자흡수분광법은 대부분의 분석실에 비치되어 있을 만큼 보편화가 되어 있고, 적은 시료의 사용량, 높은 선택성 및 감도 때문에 최근까지 각광을 받아왔다. 흑연로 원자화장치를 이용한 원자흡수 분광법으로 분석할 때, 게르마

늄은 낮은 회화온도에서도 쉽게 손실되어 정확한 분석이 곤란하였다. 이는 흑연로의 성분인 탄소에 의해  $\text{GeO}_2$ 가 휘발성이 큰  $\text{GeO}$ 로 환원되기 때문으로 보고되었다.<sup>12</sup> 따라서, 매트릭스 개선제를 이용하여 게르마늄의 환원을 방지하여 감도를 향상시키려는 시도가 많이 있다.

Mino 등<sup>13</sup>은 여러가지 매트릭스에 대한 효과를 조사하였는데, 질산, 과염소산, 알칼리금속 질산염, 알칼리금속 수산화물 등은 흡광도를 증가시켰으나 염산이나 황산은 감소시켰다고 보고하였다. Sohrin 등<sup>14</sup>은 산화성 산인 질산과 과염소산이 흑연로 표면의 격자속으로 삼입되어 탄소의 활동도를 떨어뜨려 게르마늄의 환원 반응을 억제시키는데 반하여 염산은  $\text{GeCl}_4$ 를 형성하여 건조단계에서 휘발시키고, 황산은  $\text{GeS}$ 를 형성하여 원자화 단계에서 손실되어 게르마늄의 흡광도가 감소한다고 보고하였다. Kolbe 등<sup>15</sup>은 수산화나트륨을 사용하여 게르마늄 감도를 증가시켰다. 또, Dittrich 등<sup>16</sup>은 니켈과 바륨을 사용하여 게르마늄의 감도를 크게 향상시켰는데, 이는 흑연로안에서 열적으로 안정한 합금을 형성하기 때문이라 설명하였으며, Weikang 등<sup>17</sup>은 X-선 회절실험에 의하여 합금을 확인하였다. 최근에는 Hermann 등<sup>18</sup>이  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 의 혼합 매트릭스 개선제를 사용하여 게르마늄을 분석하였다.

이상과 같은 자료를 검토한 결과로부터 보면, 흑연로 원자화장치로 게르마늄을 분석하기 위해서 흑연로의 주성분인 탄소의 활동도를 억제할 수 있고, 또 분석원소인 게르마늄과 열적, 화학적으로 안정한 합금을 형성하는 적당한 매트릭스 개선제가 필요하다. 따라서 본 실험에서는 이와 같은 원리에 착안하여 여러가지 금속 질산염을 사용하여 게르마늄의 원자화 효율을 증가시킬 수 있는 지의 타당성을 조사하였다. 적당한 개선제를 찾고, 최적의 사용량과 회화 온도 및 원자화온도의 변화, 그리고 보조 개선제의 사용과 기기 측정조건의 최적화를 시도하였다. 끝으로, 모든 측정조건이 최적화되면 실제 시료에 이 방법을 적용하여 본 방법의 유효성을 검토하였다.

**실 험**

본 실험에 사용한 모든 시약들은 일급 이상의 것을 사용하였고, 수용액은 일차 증류한 것을 Milli-Q system으로 정제한 탈염수를 사용하였다.

**게르마늄(IV) 표준용액.** Johnson Matthey사의 99.999% 순도를 갖는 수용성 옥방정계 게르마늄을 소량의 질산으로 녹이고, 탈염수로 묽혀 1,000 µg/mL 용액으로 만들어 폴리에틸렌 병에 보관하고 필요할 때마다 탈염수로 묽혀 사용하였다.

**팔라듐(II) 표준용액.** Fluka사의 순도 99.9% 이상인 금속분말을 소량의 질산으로 녹이고, 탈염수로 묽혀 1,000 µg/mL로 만들었다.

**니켈(II) 표준용액.** Junsei사의 일급 니켈을 사용하여 1,000 µg/mL 용액으로 만들었다.

**수산화암모늄 수용액.** Yakuri Pure Chemical사의 일급시약을 탈염수로 1%되게 만들어 사용하였다.

**원자 흡수 분광 광도기.** HGA-400 프로그램장치를 결합시킨 Perkin-Elmer Model 2380 원자흡수 분광광도기를 사용하였고, 기기조건은 Table 1과 같다. 흑연로는 Perkin-Elmer사 제품의 uncoated tube를 이용하였다. 시료용액은 micropipet(Gilson사 p100)을 이용하여 20 µL씩 수동으로 주입하였다.

**실험방법.** 10 mL 부피플라스크에 일정량의 게르마늄 표준용액을 취하여 넣은 후 필요한 개선제

팔라듐을 10 µg/mL가 되도록 가하고, 표선까지 탈염수로 묽혀 게르마늄의 농도가 500 ng/mL가 되게 시료용액을 제조하였다. 보조 개선제를 사용하는 경우에는 팔라듐과 함께 수산화암모늄용액을 1%가 되게 가하였다. 그리고 이 용액들을 20 µL(Ge의 양 10 ng)씩 micropipet으로 분취하여 흑연로에 주입하고 Table 2에 주어진 가열프로그램으로 원자화시켜 흡광도를 3회 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**매트릭스 개선제.** 이미 서론에서 언급했듯이 게르마늄은 흑연로의 주성분인 탄소에 의한 환원 때문에 손실이 일어나 원자화효율이 떨어진다. 흑연로를 이용하는 이상 이런 현상을 피할 수 없으므로 이를 억제할 개선제의 사용이 필수적이라고 할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 산화성 산인 질산을 시료에 일부 첨가하였는데 이는 시료 전체를 산화성 분위기로 유도하는 것으로 흑연로에 주입되었을 경우 탄소에 의한 환원작용을 억제시킬 수 있는 역할을 할 것으로 기대된다. 그 외에 사용된 금속은 이미 제 1보<sup>19)</sup>에서 보여준 것처럼 합금을 형성하므로서 회화단계에서 손실을 억제하고 원자화효율을 증가시킬 수 있는 것이다. 그러나 첨가된 개선제로 인해 게르마늄이 염화물을 형성하거나 황화물을 형성한다면 게르마늄의 휘발성이 오히려 증가되므로 사용하는 개선제의 형태는 금속 질산염이 훨씬 유리할 것이다.

따라서 개선제에 의한 개선효율 실험을 다음과 같이 수행하였다. 먼저 예비 실험을 통하여 게르마늄에 대한 개선제들의 개선효율을 검토해 본 결과, 수산화암모늄, 니켈, 팔라듐만이 개선제를 사용하지 않았을 경우에 비해 흡광도를 크게 증가시켰다. 우선

Table 1. Instrumental operating parameters

Wavelength	265.1 nm
Slit width	2.0 nm
Lamp current	30 mA
Signal mode	Absorbance
Inert gas	Argon
Replicates	3
Tube type	Uncoated tube

Table 2. Heating program

Step	Temp. (°C)	Ramp. time (sec)	Hold. time (sec)	Baseline (sec)	Read time (sec)	Stop flow (sec)
1	110	5	10			
2	X <sup>a</sup>	7	11	17		
3	X <sup>a</sup>	5	9		5	
4	2750	3	6			

<sup>a</sup>X: variable temperature according to the type and concentration of modifiers.

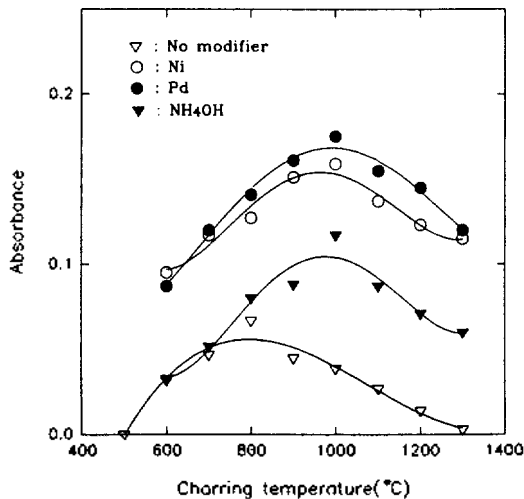


Fig. 1. The effect of matrix modifier on the charring temperature. The absorbance at atomization temperature of 2700 °C. Concentration: Ge 500 ng/mL; each modifiers 10  $\mu$ g/mL (except  $\text{NH}_4\text{OH}$  1.0%).

사용하는 개선제의 농도를 모두 10  $\mu$ g/mL(수산화암모늄은 1%)로 하고, 게르마늄의 농도는 500 ng/mL로 고정하였다. 이때 원자화온도는 게르마늄의 높은 녹는점을 고려하여 2,700 °C로 하였고, 회화온도까지의 상승시간과 지속시간을 각각 5초, 원자화온도까지 도달하는 시간을 5초로 하고, 2,700 °C가 되는 순간 흡광도를 측정하게 하였다. 일차적으로, 게르마늄의 최고 흡광도를 주는 각 개선제의 회화온도를 정한 후 회화온도까지 도달하는 상승시간과 지속시간을 최적화하였다. 끝으로, 회화온도를 제외한 모든 최적조건을 가열프로그램에 입력하고 개선제의 종류에 따른 게르마늄의 회화온도와 흡광도의 변화를 검토하였다(Fig. 1).

Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 개선제를 첨가하지 않은 순수한 게르마늄의 경우 회화온도는 약 800 °C로 나타났고 감도도 좋지 못했다. 그러나 개선제가 첨가되면 게르마늄의 회화온도는 200 °C 정도 증가하였고, 감도 역시 2배 이상 증가하였다. 그러나 이런 현상은 납이나 비소, 셀렌에서 나타났던 것 같이 전적으로 분석원소가 개선제와 작용하여 합금을 형성하는 것으로는 보기가 어렵다. 왜냐하면 Fig. 1에서 보여 주듯이 같은 회화온도를 나타내더라도 수산화암모늄(암모니아)은 게르마늄과 합금을 형성할 수

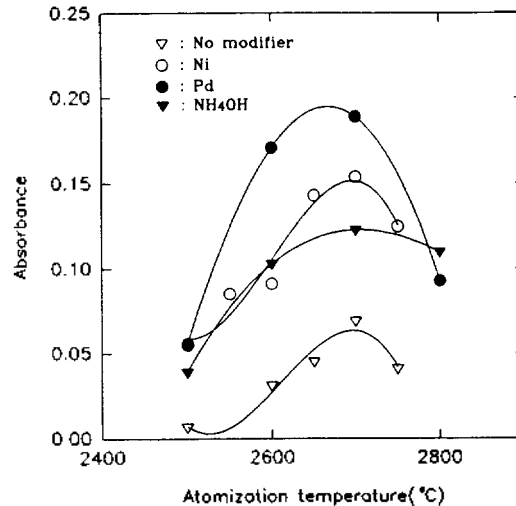


Fig. 2. The effect of matrix modifier on the atomization temperature. The absorbance were measured at the optimum charring temperature according to the type of modifiers. Concentration: Ge 500 ng/mL; each modifiers 10  $\mu$ g/mL (except  $\text{NH}_4\text{OH}$  1.0%).

있는 화합물이 아니기 때문이다. 즉, 니켈과 팔라듐은 합금을 형성하여 개선 효율을 보여 주지만 합금을 형성할 가능성이 없는 수산화암모늄은 화합물내의 질소가 흑연로의 주성분인 탄소와 결합하여 결합력이 센 시안화물을 형성하여 탄소의 활동도를 감소시키므로 게르마늄의 환원을 억제하기 때문으로 생각된다.

또 원자화온도 역시 첨가된 개선제로 인해 변화할 수 있으므로 이에 대해서도 검토해 보았다. 회화단계의 조건은 모두 최적화되어 있으므로 첨가된 개선제에 따라 최고의 흡광도를 주는 원자화 온도를 선택한 후 흡광도 측정시간을 검토하였다. 최적의 흡광도 측정시간이 선택되면 다시 개선제에 따른 게르마늄의 원자화온도와 흡광도 변화를 고찰하였다(Fig. 2).

Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 게르마늄의 원자화온도는 변화되지 않고, 흡광도를 모두 2배 이상 증가시키는 현상만을 볼 수 있었다. 이는 게르마늄의 나쁜 감도가 원자화 효율이 좋지 않아 나타나는 현상이 아니라 회화단계의 손실 때문이라는 사실을 나타낸다고 할 수 있다. 그러나 외형적으로 비슷한 세기의 개선효율을 준다고 하더라도 수산화암모늄은 비교적

휘발성이 강한 화합물이므로 시료의 매트릭스가 복잡할 경우 긴시간의 회화단계가 필요하게 되므로 쉽게 제거되어서 큰 개선효율을 기대하기가 어려울 것이다. 반대로 니켈은 산화물을 형성하여(NiO의 mp는 1984 °C) 흑연로 재질인 탄소와 반응성이 커서 기억효과가 나타날 가능성이 있고 고온의 제거단계가 필요하여 흑연로의 소모를 촉진시킬 가능성이 있다. 따라서 단일 개선제로는 팔라듐이 가장 좋은 개선 효율을 나타내므로 이를 중심으로 실험을 진행시켰다.

**개선제의 첨가량.** 개선제는 사용하는 화합물의 형태 뿐만 아니라 사용량에 따라 실험결과에 많은 영향을 줄 수 있다. 즉, 사용량이 적을 경우 매트릭스를 충분히 개선하지 못하고, 또 지나치게 사용량이 과다하면 회화온도나 원자화온도가 높게 상승하여 흑연로의 소모를 촉진할 뿐만 아니라 분석원소의 흡광도를 감소시키는 문제가 있다. 그러나 실제 분석에서 마주치는 시료의 매트릭스는 분석자가 조절 가능한 것이 아니므로 이에 효과적으로 대처할 수 있는 일반적인 사용량이 필요하다. 그렇지만 대부분의 매트릭스는 대략 1,000 °C 정도면 파괴가 되므로 본 실험에서는 게르마늄의 회화온도를 1,000 °C로 높여 주는 개선제의 양(팔라듐과 니켈 모두 10 µg/mL)을 이용하였다.

만일 시료의 매트릭스가 예상보다 복잡할 경우 본 실험에서 선택한 개선제의 농도가 최적조건이 아닐 수 있고, 그와 함께 가열프로그램 역시 변화할 수 있다. 따라서 팔라듐과 니켈의 농도가 10 µg/mL인 조건에서 얻은 가열프로그램 조건으로 게르마늄 흡광도를 변화시키지 않고 사용할 수 있는 팔라듐과 니켈의 농도 범위에 대해 검토하였다(Fig. 3).

Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 팔라듐의 경우 존재하는 게르마늄에 대해 팔라듐이 물비로 14~100배인 10~70 µg/mL까지 게르마늄의 흡광도가 일정하였고, 팔라듐이 14배 이하일 경우와 100배 이상 존재할 경우 게르마늄의 흡광도가 급격히 감소하였는데, 이는 사용량에 대해 선택한 온도조건이 최적이지 아니기 때문으로 생각된다. 이런 경향성에 비추어 매트릭스에 따라 팔라듐의 농도를 10~70 µg/mL로 다르게 사용하더라도 본 실험에서 선택한 온도조건으로 일정한 게르마늄의 흡광도를 얻을 수 있을 것이다. 그러나

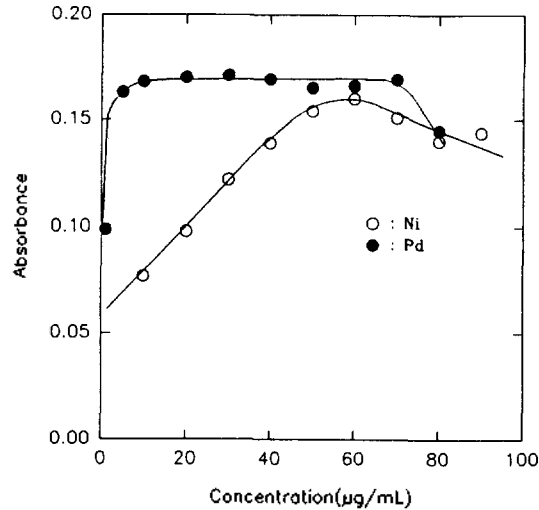


Fig. 3. Concentration effect of Pd modifier on the germanium absorbance at the charring temperature of 1,000 °C and atomization temperature of 2,700 °C. Ge concentration: 500 ng/mL.

니켈을 개선제로 이용할 경우 일정한 흡광도를 주는 농도영역이 존재하지 않고 니켈이 60 µg/mL로 존재할 때까지는 서서히 흡광도가 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 서서히 흡광도가 감소함을 관찰할 수 있었다. 이는 니켈을 이용할 경우 개선제의 농도가 변화하면 회화 및 원자화의 조건이 변해야 함을 의미한다고 할 수 있다.

**보조개선제.** 흑연로 원자화장치를 이용한 흡수 분광법에서는 실험방법에 의해서도 분석결과가 다르게 얻어지는 경우가 있으며 보통 개선제에 다른 시약을 혼합하여 사용할 때 더 좋은 결과를 얻는 경우가 있다. Schlemmer 등<sup>20</sup>은 게르마늄을 분석할 때 팔라듐과 마그네슘을 혼합하여 사용하면 감도를 크게 증가시킬 수 있다고 하였다. 또, Ni 등<sup>21</sup>은 텅스텐이나 자르코늄으로 코팅된 흑연로에 산화제인 과염소산, 질산 또는 수산화나트륨과 같은 염기를 첨가하면 게르마늄의 손실이 억제되어 감도를 크게 향상시켰다고 보고하였다. 그러나 보고된 자료에서처럼 항상 증가효과만이 있는 것이 아니라 감소효과 역시 관찰될 수 있으므로 보조제의 선택은 항상 신중할 필요가 있다. 본 실험 역시 가장 좋은 효율을 나타낸 팔라듐과 니켈을 혼합해 본 결과 두 가지 개선제의 극단적인 개선효과와 기억효과 때문인지

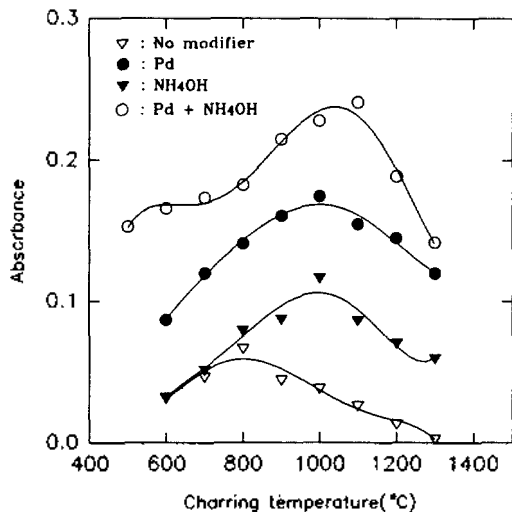


Fig. 4. The effect of matrix modifier on the charring temperature. The absorbance at atomization temperature of 2700 °C. Concentration: Ge 500 ng/mL; Pd 10 µg/mL; NH<sub>4</sub>OH 1.0%.

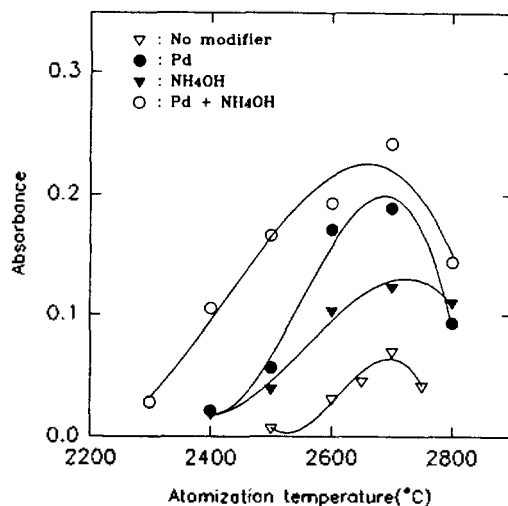


Fig. 5. The effect of matrix modifier on the atomization temperature. at the optimum charring temperature. Concentration: Ge 500 ng/mL; Pd 10 µg/mL; NH<sub>4</sub>OH 1.0%.

게르마늄의 흡광도가 감소하였다.

따라서 게르마늄의 환원작용을 억제할 가능성이 있는 산이나 염기를 사용하여 본 결과 비교적 휘발성이 강하여 개선효과가 없을 것으로 생각된 수산화암모늄(1%)에 대해서 좋은 결과를 얻을 수 있었다 (Fig. 4, 5 참조). 이 실험을 위해 원자화온도를 2,700 °C로 고정하고, 회화단계의 조건을 고찰하였고 다시 최적의 흡광도를 주는 회화온도를 선택한 후 원자화단계의 조건을 검토하였다. 이런 조건이 최적화가 되면 다시 회화단계와 원자화단계를 재검토하여 완전한 최적조건을 선택하였다.

Fig. 4에서 보듯이 개선제를 사용하지 않았을 경우에 비해 회화온도는 300 °C가 더 증가하였고, 감도 역시 4배 이상 증가시킬 수 있었다. 또 Fig. 5에서 보듯이 원자화온도 역시 온도 변화없이 흡광도를 증가시키는 현상을 나타내었다. 이같은 현상은 이미 개선제에 따른 영향을 고려할 때 언급했던 대로 수산화암모늄의 질소가 흑연로의 주성분인 탄소와 결합하여 결합력이 센 시안화물을 형성하여 탄소의 활동도를 감소시키므로 게르마늄의 환원을 억제하기 때문으로 생각된다. 따라서 이후의 실험은 팔라듐 개선제에 수산화암모늄을 1%가 되게 혼합한 혼합개선제에 대한 효과를 검토하였다.

또한 주개선에 대한 양에 따라 가열프로그램이 변화하는 것처럼 보조제의 양에 따라 역시 가열프로그램이 변화할 수 있다. 그러나 이미 언급했던 것처럼 개선제를 과량 사용함으로써 얻을 수 있는 고온의 회화 및 원자화온도가 더 정확한 분석결과를 얻을 수 있음을 의미한다고 볼 수 없으므로 본 실험에서 선택한 회화 및 원자화 온도조건에서 보조제의 양에 따라 게르마늄의 흡광도가 어떻게 영향을 받는지를 고찰하였다(Fig. 6).

Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 수산화암모늄의 양이 증가할수록 게르마늄의 흡광도가 감소하였다. 대개의 경우 주개선의 양에 따른 효과와 같은 경향을 나타낸다는 이전의 일반성과는 다소 다른 결과였는데 이는 과량의 수산화암모늄이 첨가되므로 매트릭스가 휘발성이 우선하는 환경으로 변화한 결과이거나 선택한 온도조건이 최적이지 아니기 때문으로 생각된다.

**실제 시료의 분석.** 지금까지 최적화한 실험조건을 바탕으로 한국과학기술연구원 특성분석센터에 분석의뢰된 광천수 S-247, 387, 515를 선택하여 본 방법을 적용시켜 보았다. 먼저 증류수에 일정량의 게르마늄을 첨가하고 제조한 표준용액으로 게르마늄의 흡광도를 측정하여 검정곡선을 작성은 하였으

나 감도도 좋지 않았고, 측정된 흡광도의 편차가 심하여 분석에 이용할 만한 자료로는 가치가 없었다. 따라서 게르마늄이 포함된 표준용액을 제조할 때 팔라듐이 10 µg/mL, 수산화암모늄이 1%가 되게 혼합하여 표준용액을 제조한 후 흡광도를 측정하고, 이를 게르마늄 분석에 이용하였다(Fig. 7). 그러나 예상과는 달리 실제시료에는 과량의 게르마늄이 존재하여 검정곡선상의 직선범위를 벗어나게 되어 광천수 시료 중 S-247, 387은 5배, S-515는 2배 희석하였고, 팔라듐과 수산화암모늄을 같은 양 첨가하여 만든 용액의 흡광도를 측정하였다. 분석한 결과를 환산한 검출량은 S247은 2.46, S-387이 1.60, S-515가 0.020 µg/mL였다. 이같은 분석결과는 KIST 특성분석센터의 ICP-MS로 분석한 결과와 비교적 잘

일치하는 결과였다.

본 실험방법의 유용성을 확인하기 위해 희석한 실제시료에 게르마늄을 100 ng/mL되게 첨가하고 이에 대한 회수율을 알아본 결과 S-247은 110, S-387이 100, S-515가 95%로 상당히 정확하였다. 또 정밀도를 알아보기 위해 측정치의 상대표준편차를 구한 결과 각각 S-247은 3.4, S-387이 6.3, S-515가 29.5%로 게르마늄의 함량이 낮은 S-515를 제외하고는 재현성도 좋았다. 끝으로 바탕흡수 신호에 대한 표준편차의 3배에 해당하는 농도를 검출한계로 구한 결과 개선제를 사용하지 않았을 경우 30 ng/mL였지만 팔라듐-수산화암모늄 혼합개선제를 사용할 경우 6.9 ng/mL로 혼적량 게르마늄 분석에 유용할 정도로 낮았다. 자세한 분석결과를 Table 3에 수록하였다.

이상의 실험 결과로부터 팔라듐과 수산화암모늄의 혼합 개선제를 사용하여 물시료 중 혼적량 게르마

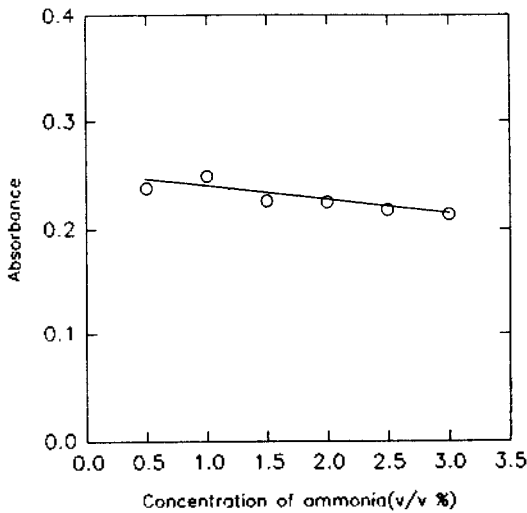


Fig. 6. Concentration effect of NH<sub>4</sub>OH on the absorbance of Ge modified with Pd. The absorbance were measured at the charring temperature of 1,100 °C and atomization temperature of 2,700 °C. Concentration: Ge 500 ng/mL; Pd 10 µg/mL; NH<sub>4</sub>OH 1.0%.

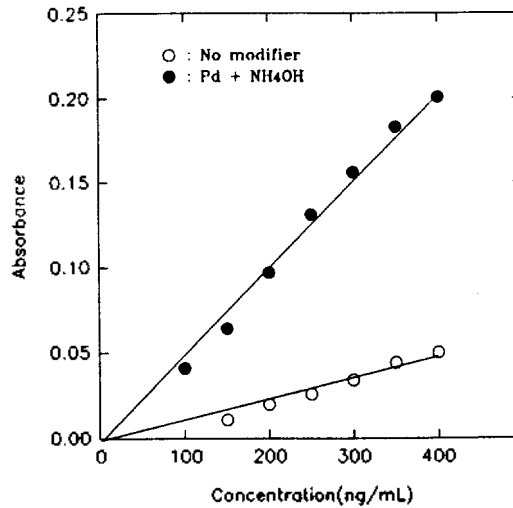


Fig. 7. Calibration curves.

Table 3. Analytical results of germanium in real samples

Unit: µg/mL

Sample	Spiked	Found	ICP-MS	RSD (%)	Recovered	Recovery (%)
S-247	0.00	2.46	2.8	3.4		
	0.50	3.02		1.4	0.55	110
S-387	0.00	1.60	1.6	6.3		
	0.50	2.10		4.7	0.50	100
S-515	0.00	0.02	0.011	29.5		
	0.20	0.21		6.8	0.19	95

늄에 대한 매트릭스를 개선할 수 있었고 전열 원자 흡수 분광광도법으로 정량할 수 있음을 알았다.

본 연구는 한국과학재단의 1994-96년 핵심연구과제(41-0300-040-2)로 이루어진 연구의 일부임을 밝히는 바이며, 재단의 연구비 지원에 감사드린다.

### 인 용 문 헌

1. Wilkinson, S. G.; Stone, F. G.; Abel, E. W. *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Pergamon Press Ltd.: 1982; Vol. 2, p 402.
2. 문성명. *화학약품대사전*. 학원출판공사: 1989.
3. Frederick, W. J.; White, J. A.; Biber, H. E. *Anal. Chem.* **1954**, *26*, 1328.
4. Cluley, H. J. *Analyst* **1951**, *76*, 517.
5. Charlot, G. *Colorimetric Determination of Elements*; Elsevier Publishing Co.: 1964; p 254.
6. Cresser, M. S. *Solvent Extraction in Flame Spectroscopic Analysis*; Butter Worths Ltd.: 1978.
7. Joy, M.; Rosamilia, J. M. *Anal. Chim. Acta* **1982**, *142*, 231.
8. Thompson, M.; Walsh, J. N. *A Hand Book of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*; Blackie & Son Ltd.: 1986; p 158.
9. Amos, M. D.; Willis, J. B. *Spectrochim. Acta* **1966**, *22*, 1325.
10. Manning, D. C. *At. Absorp. Newsl.* **1967**, *6*, 35.
11. Kirkbright, G. F.; Sargent, M.; West, T. S. *Talanta* **1969**, *16*, 1467.
12. Jhonson, D. J.; West, T. S.; Dagnall, R. M. *Anal. Chim. Acta* **1973**, *67*, 79.
13. Mino, Y.; Shimomura, S.; Ota, N. *Anal. Chim. Acta* **1979**, *107*, 253.
14. Sohrin, Y.; Isshiki, K.; Kuwamoto, T. *Talanta* **1987**, *34*, 341.
15. Kolb, A.; Muller-Vogt, G.; Wendle, W.; Stoebel, W. *Spectrochim Acta* **1987**, *42B*, 951.
16. Dittrich, K.; Mandry, R.; Mothes, W.; Judelevic, J. G. *Analyst* **1985**, *110*, 169.
17. Weikang, X.; Jigui, L. *Spectrochim. Acta* **1990**, *45B*, 669.
18. Hermann, O. H.; Chonghua, J. J. *Anal. At. Spect.* **1990**, *5*, 215.
19. 최종문, 최호성, 김영상. *대한화학회지* **1995**, *39(3)*, 204.
20. Sclemmer, G.; Welz, B. *Spectrochim. Acta* **1984**, *41B*, 1157.
21. Ni, Z. M.; Shan, X. Q. *Spectrochim. Acta* **1987**, *42B*, 937.