

수소화합물 발생법-유도결합플라스마 원자방출 분광기를 이용한 암석및 퇴적물중 미량의 게르마늄 분석

申亨善 · 崔曼植 · 金康鎭*

기초과학지원연구소

*고려대학교 화학과

(1997. 5. 21 접수)

Determination of Trace Amount of Germanium in Rocks and Sediments by Hydride Vapor Generation-ICP-AES

Hyung Seon Shin, Man-Sik Choi, and Kang-Jin Kim*

Korea Basic Science Institute, Taejon 305-333, Korea

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

(Received May 21, 1997)

요 약. 수소화합물 발생법-유도결합플라스마 원자방출 분광기로 암석및 퇴적물 시료중에 미량으로 존재하는 게르마늄을 효과적으로 분석하는 방법을 찾는 실험이다. 고체시료를 산분해하여 용액화할 때 게르마늄은 휘발성이 강한 화합물을 형성하지만 H_3PO_4 가 존재하면 휘발이 억제되므로 HF-HNO₃-H₃PO₄의 혼합산을 사용하면 게르마늄의 휘발없이 open digestion system으로 고체 시료의 완전 용해가 가능하다. 또한 이 용액으로 다른 전처리 과정없이 수소화합물 발생법으로 분석이 가능하다. 게르마늄 수소화합물 발생법에서는 보조산으로 5M H₃PO₄와 환원제로 1% NaBH₄을 사용하여 검출한계를 0.08 ppb까지 얻을 수 있었으며 이 조건에서는 시료중에 과량으로 존재하는 공존원소의 방해도 무시할 수 있었다. 표준시료의 분석값이 보고된 값과 잘 일치하였으며 ICP-MS의 용액시료 도입법으로 측정된 값과도 잘 일치하였다.

ABSTRACT. We examined the determination of trace amount of germanium in rocks and sediments by hydride vapor generation-ICP-AES. Germanium is formed volatile compounds with various types of acid reagents, but volatilizing of germanium was decreased in the presence of H₃PO₄. Sediments and rocks can be dissolved by mixed acids of HF-HNO₃-H₃PO₄ without volatilizing loss of germanium in open digestion system and it was possible to determine germanium by hydride generation-ICP-AES without further sample treatment. Detection limit of Ge is reached to 0.08 ppb under the condition of 5M H₃PO₄ and 1% NaBH₄ as a supporting acid and a reducing reagent, respectively. The measured values by hydride generation-ICP-AES agreed well with the reference values of SRMs as well as the values determined by solution nebulization-ICP-MS.

서 론

게르마늄은 반도체 성질을 나타내는 원소로 전자 기기의 발달에 중요한 역할을 하여 그 사용량이 점점 증가하지만 지구상에 함량이 53번째로 약 1.5 ppm¹ 정도의 매우 낮은 농도로 존재하는 원소이다.

게르마늄 분석은 습식법, 전기화학적 방법,² 원자 흡광법(AAS),³⁻⁶ 유도결합플라스마 원자방출 분광법(ICP-AES),^{7,8} 유도결합플라스마 질량분석법(ICP-MS)⁹

등이 이용되어지고 있다. 이런 분석방법 중에 특히 수소화합물 발생법을 이용한 분광분석법이 비교적 보편적으로 이용되어진다. 수소화합물 발생법은 처음에는 원자흡광법에서 시료 도입장치로 이용되었으나, 현재에는 유도결합플라스마 원자방출 분광기나 유도결합플라스마 질량분석기의 시료 도입장치로도 많이 이용된다. 수소화합물 발생법^{10,11}은 비소, 셀레늄, 안티몬, 비스무트, 텔루륨, 게르마늄, 주석,

납 등의 원소들이 환원제와 반응하여 휘발성의 금속 수소화합물을 생성하는 반응을 응용하는 시료도입 장치로 기압식 분무 시료 도입법보다 검출한계를 수십 ~ 수백배 정도 낮출 수 있다. 수소화합물 발생법은 검출한계를 낮출 수 있는 장점이 있으나, 반응에 필요한 환원제와 보조산의 농도나 공존하는 원소들에 의한 간섭현상이 매우 크기 때문에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{12,13} 이때 사용되는 환원제로는 NaBH_4 가 주로 사용되고 산으로는 HCl 이 주로 이용되고 다른 무기산이나 유기산들도 이용된다.⁷

수소화합물 발생법을 이용한 암석이나 퇴적물과 같은 자연 시료중의 게르마늄 분석에 관한 보고는 많지 않다. Castillo¹⁴ 등은 게르마늄 함량이 높은(약 100 ppm) coal ash를 HF-HCl 로 용해한 다음 아세트산과 아세트산 이온의 완충용액으로 처리하여 수소화합물 발생법-원자흡광기로 분석하였다. Halicz¹⁵는 규산염 광물중의 게르마늄을 $\text{HF-HNO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 의 혼합산으로 용해시켜 수소화합물 발생법-원자흡광기로 분석을 수행하였으나 이 분석법에서는 검출한계가 0.05 ppm이기 때문에 시료를 1 g 이상의 많은 양을 처리해야 했고 농축과정이 필요하였다. Nakahara⁸ 등은 iron meteorites를 HNO_3 와 마이크로파 용해 장치로 용해하여 수소화합물 발생법-유도결합플라즈마 원자방출 분광기로 게르마늄을 분석하였다.

GeH_4 , GeF_4 , GeCl_4 등의 게르마늄 화합물들은 각각 -88.1°C , -36.5°C , 83.1°C 의 휘발온도를 갖고 있어 상온에서 휘발성이 매우 강하다.¹ 따라서 시료 용해를 필요로 하는 고체시료는 게르마늄 분석을 위해서는 사용하는 산의 선택을 올바르게 해야만 용해과정에서 게르마늄이 휘발되는 것을 방지할 수 있다. 일반적으로 암석이나 퇴적물같은 규산염이 다량 함유되어 있는 시료들을 산분해하기 위해서는 HF , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 등의 시약으로 두가지 혹은 세가지로 혼합하여 사용하거나 마이크로파 용해 장치가 이용된다. 그리고 용해방법(open system or closed system)에 따라 사용하는 시약이 달라질 수 있으므로 시약에 따른 게르마늄의 휘발성질을 이해하는 것이 필요하며 용해 방법에 따른 평가도 필요하다.

자연시료중 게르마늄 농도는 단위 ppm정도이므로 이를 간단히 분석하기 위해서는 감도가 좋은 분석법을 찾아야 한다. 게르마늄의 분석감도가 좋은 방법으로는 ICP-MS가 있으나 분석 단가가 높으므로

수소화합물 발생법과 유도결합플라즈마 원자방출 분광기를 결합시키는 것이 효과적이다. 수소화합물 발생법 반응의 최적조건을 얻기 위해서는 환원제의 농도 및 산의 종류와 농도를 분석하고자 하는 원소에 따라 약간씩 다른 조건으로 선택하여야 한다. 일반적으로 대부분의 수소화합물 형성 원소들은 염산의 농도가 1 M~5 M에서 최적조건을 나타내지만 게르마늄 수소화합물의 경우 H_3PO_4 에서 최적조건을 나타낸다고 보고되었다.^{8,16} 환원제인 NaBH_4 의 농도를 증가 시키면 수소화합물의 발생은 증가하지만 동시에 과량으로 수소 기체가 발생되어 플라즈마가 불안정 하여 분석결과와 정밀도가 나빠지거나 플라즈마가 꺼지는 경우가 있다.

본 연구는 수소화합물 발생법-유도결합플라즈마 원자방출 분광기로 암석이나 퇴적물 시료 중에 미량으로 함유된 게르마늄을 간단히 효과적으로 분석하는 방법을 모색한 실험으로, 시료 전처리시 게르마늄의 손실이 없는 혼합산을 찾아보고, 시료를 가열판을 이용한 open digestion system과 마이크로파 용해 장치를 이용한 closed digestion system의 용해 방법을 비교해 보았다. 또한 용해된 시료를 더 이상의 분리나 농축과정을 없애기 위해 수소화합물법의 감도를 최대로 증가시키기 위한 산의 조건과 시료에 과량으로 공존하는 원소들에 의한 간섭현상을 최소로 하는 조건을 찾아보았다.

실험방법

기 기. 실험에 사용된 수소화합물 발생장치는 일본 Shimadzu사의 HVG-1이며 유도결합플라즈마 원자방출 분광기 역시 같은 회사의 ICPS-1000III 모델이다. 수소화합물 발생장치의 작동순서는 manifold에서 시료와 보조산이 먼저 혼합되고 이어서 환원제와 반응을 한다. manifold에서 반응이 효과적으로 일어나고 발생하는 금속수소화합물과 과량의 수소 기체를 효과적으로 반응경로로 도입시키기 위해 소량의 아르곤 기체를 manifold에 주입시키며 반응 시간을 충분히 하기 위해 80 cm의 테프론 관으로 만들어진 반응 코일을 지나서 기체-액체 분리관으로 유입되어 액체는 폐기물로 빠져나오고 금속수소화합물과 과량의 수소 기체는 유도결합 플라즈마 내로 유입된다. 게르마늄 분석 파장은 감도가 제일 좋지는 않지만 파장간섭이 없는 209.423 nm를 선택하였다.

Table 1. Operating conditions of instruments

ICP-AES	foward power	1200W
	R. F. frequency	27.12 MHz
	coolant gas	14 L/min
	carrier gas	0.5 L/min
	Ge wavelength	209.423 nm
hydride vapor generator system	conc. of NaBH ₄	1.0%
	sample uptake	4 mL/min
	acid uptake	2 mL/min
	NaBH ₄ uptake	2 mL/min
ICP-MS	foward power	1340W
	R. F. frequency	27.12 MHz
	coolant gas	13 L/min
	carrier gas	0.8 L/min
	nebulizer mass	Meinhard concentric ⁷³ Ge
	sample cone	Ni, 1.0 mm orifice
	skimmer cone	Ni, 0.5 mm orifice
	data aquisition	pulse counting mode
	integration time	10 sec/peak

분석결과를 비교하기 위하여 영국 Fisons사의 ICP-MS(PQIII STE)로 수소화합물 발생법이 아닌 용액시료 도입법으로 m/z 73에서 Ge를 측정하였다. Table 1에 ICP-AES, ICP-MS의 기기 측정 조건과 수소화합물 발생장치의 작동조건을 나타내었다.

시약 및 시료 전처리. 산류(HNO₃, HClO₄, HF, H₃PO₄)는 Merck사의 GR급 시약을 그대로 사용했으며, 환원제인 NaBH₄는 Aldrich사의 99.9%이상의 시약으로 분해를 방지하기 위해 0.4% NaOH(GR급, Merck) 용액으로 1.0%(m/v)농도로 만들었으며 안정화를 위해 만든 후 1시간 후에 사용하였다. 게르마늄 표준용액은 Spex사의 1000 ppm용액을 단계적으로 묽혀서 사용하였다.

실험에 사용한 시료는 미국 국립지질조사소(USGS)의 암석 표준시료(BIR-1; 현무암, SGR-1; 토양), 캐나다 국립표준협회(NRCC)의 퇴적물시료(BCSS-1; 해양퇴적물) 등의 표준물질과 경상계의 풍화대에서 채취한 암석, 광량만 해양퇴적물 등이며 이들 표준시료의 규산염 함량은 45%~65%정도이다.

시료 전처리 과정은 시료를 각각 0.2 g정도를 정확히 취해 70 psi정도의 압력이 가해지는 60 mL 테프론 용기(Saville, USA)에 넣고 혼합산(HNO₃: HF: H₃PO₄=2:2:1) 5 mL을 가하여 뚜껑을 닫아 가열판 위에서 15시간 동안 가열한다. 가열 후 상온으로 식

혀 뚜껑을 열고 용액을 건고 상태까지 증발시켜 1% 질산용액으로 희석하여 측정하였다. 마이크로파 용해 장치는 이태리 Milestone사의 MLS-1200과 고압용(100~300 bar)용기인 HPV80을 사용하였다. 또한 작은 양의 시약으로 효과적으로 압력을 높이기 위해 부피를 45 mL로 줄여주는 내부 테프론 용기를 사용하였다. 시료 0.1 g을 테프론 용기에 넣고 HF와 HNO₃ 각각 2 mL를 가하고, 마이크로파 용해 장치에서 120W에서 2분, 250W에서 10분 및 600W에서 10분 동안 처리한 후 250W에서 10분 600W에서 10분 동안 다시 처리한다. 얼음통에서 용기를 급냉한 다음 뚜껑을 열고 1% 질산으로 희석하였으며 희석용액에 소량의 불용성 침전물이 존재하는 경우 원심분리하여 상등액을 취해 측정하였다.

결과 및 고찰

산의 선택. 게르마늄은 여러 가지 휘발성이 강한 화합물을 형성하므로 시료 전처리나 용액의 보관을 위해 산을 적절히 선택해야 한다. Fig. 1은 게르마늄

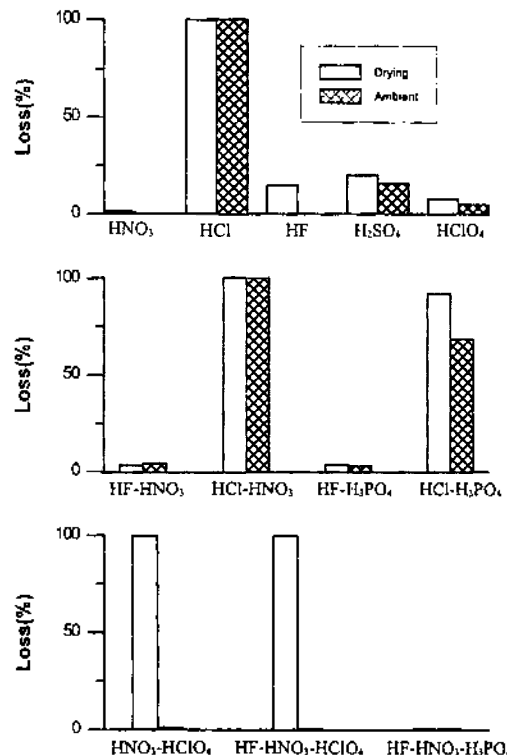


Fig. 1. Results of evaporation loss test with various kinds of digestion acids.

의 산에 대한 휘발 효과를 나타내주는 그림으로 1000 ppm 표준용액 0.1 mL에 각각의 단일산과 혼합산을 2 mL 첨가하여 상온에서 하루 동안 방치한 것과 가열판 위에서 가열하여 건고 상태로 만들어 1% 질산으로 회석 했을 때의 게르마늄의 휘발 정도를 살펴본 실험이다. 그림에서 보여주듯이 HCl에서는 상온에서조차 100% 휘발하는 것으로 나타났으며 H_2SO_4 와 $HClO_4$ 의 경우는 상온에서는 각각 15%, 5%가 휘발하며 가열상태에서는 각각 20%, 8%가 휘발하였다. HNO_3 와 HF를 사용하면 상온에서는 게르마늄이 휘발하지 않으나, 가열을 했을 때는 HNO_3 는 1%, HF는 15% 휘발하였다. HCl과 HNO_3 가 혼합된 왕수에서는 HCl 단일산에서의 동일하게 상온과 가열했을 때 100% 휘발하였다. HF 및 HCl 단일산에서는 가열하면 게르마늄이 각각 15%, 100% 휘발하였으나, H_3PO_4 가 포함된 HF- H_3PO_4 와 HCl- H_3PO_4 혼합산의 경우는 휘발정도가 각각 3.5%, 91%로 약 10%씩 감소하는 것으로 보아 H_3PO_4 가 게르마늄의 휘발을 억제하는 효과가 있음을 나타내준다.

암석이나 퇴적물 시료에는 규산염(SiO_2)이 다량 함유되어 있기 때문에 이런 시료를 효과적으로 용해시키기 위해서는 HF가 함유된 혼합산을 사용해야 하는데 그림에서 보여주듯이 HF가 혼합된 HF- HNO_3 에서는 가열했을 때 게르마늄 휘발 정도가 3.5%로 거의 휘발되지 않으며 여기에 휘발억제 효과가 있는 H_3PO_4 를 첨가하면 게르마늄 휘발이 0.2%로 낮아져 게르마늄의 휘발을 무시할 수 있다. 또한 가열판에서 HF- HNO_3 로는 완전 용해가 힘들으나 HF- HNO_3 - H_3PO_4 혼합산으로는 가열판 위에서 암석이나 퇴적물 시료를 open digestion system으로 효과적으로 용해시킬 수 있으며 게르마늄의 휘발을 방지할 수 있다. 또한 용해에 사용된 용기가 테프론 재질이기에 때문에 가열 온도를 200 °C 이상 올릴 수 없으므로 HF와 HNO_3 는 증발이 가능하지만 소량으로 첨가된 H_3PO_4 는 증발되지 않고 시료 매질로 잔류하는 단점이 있다. 그러나 이 단점은 게르마늄 수소화합물 발생장치의 보조산으로 고농도의 H_3PO_4 를 이용하기 때문에 시료용액에 남아있는 H_3PO_4 와 산 매트릭스를 일치시킬 수 있어 극복이 가능하다.

게르마늄 수소화합물 발생법의 최적화. 게르마늄 수소화합물 발생법에 대하여 아직 정확한 메커니즘이 규명되지는 않았지만 보조산을 HCl 대신 H_3

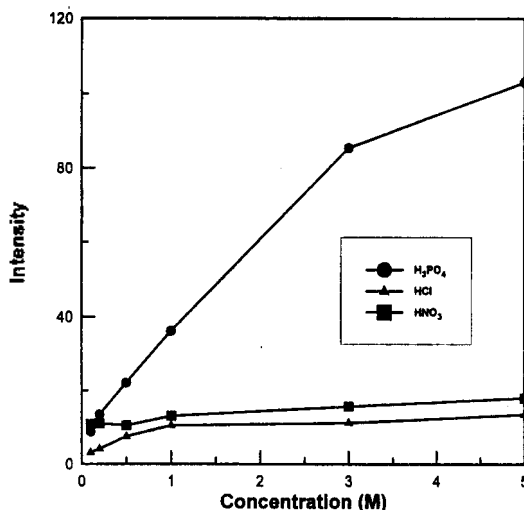


Fig. 2. Effect of acids and acid concentrations on germanium hydride intensity.

PO_4 를 사용하면 감도가 크게 증가된다.¹⁶ Fig. 2는 HCl, HNO_3 , H_3PO_4 를 0.1 M에서 5 M 사이에서 변화시킬 때의 상대적인 감도를 나타내주는 것으로 산의 농도가 5 M일 때 H_3PO_4 에서의 감도 HCl이나 HNO_3 보다는 6~7배 크게 나타났다. 그리고 HCl이나 HNO_3 는 농도 증가에 따라 감도 증가가 크지 않지만 H_3PO_4 은 농도 변화에 따른 감도 변화가 매우 크므로 시료 분석시 표준용액과 시료용액 모두에 대해 H_3PO_4 의 농도를 일치시켜야 한다. 본 실험에서는 보조산으로 H_3PO_4 의 농도를 5 M로 사용하여 시료 전처리시 잔류하는 H_3PO_4 에 의한 감도 증감 효과를 상쇄시키려 하였다. 이전에 보고된 문헌⁸에서와 같이 H_3PO_4 의 농도를 0.2 M 이하로 사용하면 시료 전처리에 사용된 H_3PO_4 에 의한 감도증가 효과를 정확히 파악하기 힘들며 표준용액과 전처리된 시료용액의 H_3PO_4 농도 또한 정확히 일치시키기 어려워 감도의 증감이 게르마늄에 기인한 것인지 H_3PO_4 에 의한 효과인지 구별하기 어렵게 될 것이다.

환원제인 $NaBH_4$ 의 농도는 일반적으로 사용하는 1.0%(m/V)를 이용하였다. $NaBH_4$ 의 농도가 너무 진하면 과량의 수소 때문에 플라스마가 불안정하여 플라스마가 꺼지거나 분석결과와 편차가 크게되고 농도가 너무 낮으면 수소화합물 형성이 되지 않는다. 이 용액은 NaOH 용액 중에서는 분해가 잘되지 않아 2~3일 지나도 환원력이 거의 감소하지 않으며 1주일

정도 사용이 가능하였다.

공존원소 효과. 수소화합물 발생법에서는 공존하는 원소들의 방해 효과가 매우 크게 발생되기 때문에 이것에 관한 연구가 여러 연구자들에 의해 수행되었다.^{12,13} 특히 공존하는 전이원소들이 환원제에 의해 금속원소로 환원되거나 금속 붕소화합물을 형성하여 수소화합물 발생을 억제하는 것으로 알려져 있으며 이런 방해효과를 제거하기 위해 예비 환원시약¹⁷을 이용하거나 산의 농도를 증가시켜 용해도를 증가시킴으로써 방해효과를 제거하는 방법¹³이 보고되었다.

암석이나 퇴적물 시료에는 Si, Al, Fe, Mg, K, Na, Ti, Mn, Cu, Zn, Ni, P, S, Co, V, Cr 등의 원소들이 게르마늄에 비하여 과량으로 존재한다. Table 2는 이런 공존 원소들의 방해 영향을 나타내주는 것으로 공존 원소의 농도는 암석이나 퇴적물 시료를 100배 희석했을 때 최대 존재할 수 있는 농도로 환산하여 실험하였다. 표에서 보여주듯이 5 M H₃PO₄에서는 위의 원소들의 방해 영향이 거의 나타나지 않았으나, 0.5 M H₃PO₄에서는 Ti만이 약 20%정도의 방해효과를 나타낸다. 이전에 보고된 문헌⁷에서는 Co, Cu, Ni은 특히 방해효과가 크게 나타났지만 본 실험에서는 방해 효과가 나타나지 않았다. 이것은 본 실험에 사용한 Co, Cu, Ni의 농도가 이전의 실험에 사용한

Table 2. Interelements effect on Ge-hydride intensity at 0.5 M H₃PO₄ and 5 M H₃PO₄

element	conc.(ppm)	5 M H ₃ PO ₄ (%)*	0.5 M H ₃ PO ₄ (%)*
Al	1000	101	101
Fe	1000	97	103
Si	1000	102	105
Ca	1000	105	103
Mg	500	98	100
Na	200	103	97
K	100	102	99
Ti	50	98	80
Mn	10	102	98
Ni	5	101	96
Cu	5	99	101
V	5	106	103
Cr	5	102	96
Zn	5	97	101
P	5	105	99
S	5	111	103
Co	5	101	105

* Recovery percent of 100 ppb of Ge standard solution.

Table 3. Results of Ge analysis in SRMs and real samples with Ge-hydride

sample	ref. value (µg/g)	hot plate (µg/g)	microwave (µg/g)
BIR-1	1.45	1.73±0.22	1.62±0.18
SGR-1	1.57	1.86±0.25	1.81±0.14
BCSS-1	1.5	1.57±0.12	
Rock A	-	2.20±0.28	2.05±0.31
Rock B	-	1.83±0.13	1.69±0.15
Sediment A	-	1.76±0.16	

Measurements repeated three times.
Data expressed as mean±standard deviation.

농도보다 비교적 낮기 때문에 방해 효과가 나타나지 않는 것으로 여겨진다. 따라서 암석이나 퇴적물 시료와 같이 과량의 공존 원소들이 존재하는 시료도 H₃PO₄의 농도를 진하게 하면 공존 원소들의 방해 없이 수소화합물 발생법 분석을 수행 할 수 있다.

실제 시료분석. 실험에 사용한 표준물질인 BIR-1, SGR-1, BCSS-1 등의 게르마늄 분석값은 공인(certified)된 값은 아니고 참고(information)값으로 보고된 것이다. 표준물 시료 3종과 실제 암석 및 퇴적물 시료를 HF-HNO₃-H₃PO₄ 혼합산으로 가열판 위에서 용해하고, 동일한 시료를 HF-HNO₃로 마이크로파 용해 장치로 전처리하여 얻은 결과를 비교하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보여 주듯이 open digestion system과 closed digestion system 두 방법 모두 분석값에 있어 큰 차이가 없으며, 분석 값이 보고된 값에 비교적 잘 일치한다.

마이크로파 용해 장치에서는 소량의 침전물이 잔류하는 경우가 있었으나, 시료를 완전히 용해시킬 수 있었던 open digestion system에서의 실험에서의 유사한 결과를 얻었다.

분석에 이용한 게르마늄의 검정곡선은 20 ppb와 100 ppb의 표준용액으로 직선성(coeff. of R=1.00)을 갖는 검정곡선을 얻을 수 있었다. 이 실험 조건에서 공시료와 20 ppb 표준용액을 각각 10회 측정하여 다음 식으로 검출한계를 계산하였다.

$$\text{검출한계} = (k \times \text{RSD} \times \text{conc.}) / (\text{SBR} \times 100)$$

여기서 k=2, RSD=10회 측정된 공시료의 상대 표준편차, SBR=공시료와 20 ppb 표준용액의 signal비율, conc.=표준용액농도(20 ppb)로 하여 계산한 게르마

Table 4. Recovery and analytical results by ICP-MS

sample	ref. value ($\mu\text{g/g}$)	spike (μg)	recovery* (%)	ICP-MS data ($\mu\text{g/g}$)
BCSS-1	1.5	2.0	120 \pm 15	1.55 \pm 0.11
Sediment A	-	2.0	115 \pm 12	1.85 \pm 0.11

Measurements repeated three times.

Data expressed as mean \pm standard deviation.

*Recovery: determined by hydride generator-ICP-AES.

농의 검출한계는 0.08 ppb로 용액시료 도입법에서의 15 ppb보다 약 200배 낮았다.

Table 4에서는 퇴적물 표준물질(BCSS-1)과 실제 시료에 게르마늄을 각각 2.0 μg 씩 첨가하여 open digestion system에서 용해시켜 수소화합물 발생법으로 측정된 회수율과 ICP-MS의 용액시료 도입법으로 측정된 분석결과를 요약하였다. 회수율은 두 시료 모두 100%를 초과했으나 실험 오차범위에서 만족한 결과를 얻었다. 시료 도입장치에 의한 차이를 실험하기 위해 ICP-MS로 용액시료 도입법으로 동일하게 전처리된 용액 시료를 분석하여 수소화합물 발생법으로 분석한 결과를 비교하였다. 게르마늄의 자연계에 존재하는 동위원소의 질량수는 각각 70(20.52%), 72(27.76%), 73(7.76%), 74(36.54%) 등이 있는데, ICP-MS의 Meinhard concentric 분무기를 이용한 용액 시료도입법의 측정에 사용한 질량수는 abundance가 7.76%로 제일 적지만 다원자 간섭이 없는 m/z 73에서 측정하였다. 용액시료 도입법에 의한 Ge(m/z 73)의 측정값은 1% HNO_3 와 10 ppb 표준용액을 이용하였을때 0.005 ppb였으며 실제 시료 측정시 농도범위는 1-5 ppb 사이로 안정도는 2%이내였다. 표준물 시료의 분석값이 보고된 값과 일치하고 실제시료(sediment A)의 값도 Table 3에서의 1.76 ppm과 일치하는 값을 얻었다.

결 론

암석이나 퇴적물과 같은 규산염이 다량으로 함유된 시료를 HF- HNO_3 - H_3PO_4 로 이루어진 혼합산으로 가열판 위에서 open digestion system으로 용해하여도 게르마늄이 휘발되지 않게 효과적으로 완전 용해가 가능하며 마이크로파 용해 장치에서는 HF와 HNO_3 로 게르마늄의 휘발없이 용해가 가능하지만 소량의 침전물이 남는 경우가 있다. 그러나 분석결과에는 영향을 주지 않았다.

게르마늄 수소화합물 발생법에서는 보조산으로 H_3PO_4 를 사용하면 HCl이나 HNO_3 에서 보다 감도를 6-7배 증가 시킬수 있었으며 5 M H_3PO_4 와 1.0% NaBH_4 를 사용할 때 게르마늄 검출한계가 0.08 ppb로 기압식 분무기를 이용한 용액시료 도입법 보다 검출한계를 200배 낮출 수 있다.

보조산으로 H_3PO_4 의 농도를 진하게 사용하면 암석이나 퇴적물 시료에 과량으로 존재하는 공존 원소들의 수소화합물 발생에 방해받지 않으며 시료 전처리에 잔류하는 인산의 농도변화를 최소화할 수 있다. 암석이나 퇴적물 시료 중에 미량으로 존재하는 게르마늄을 HF- HNO_3 - H_3PO_4 혼합산으로 open digestion system법으로 용해하여 농축이나 분리 과정없이 수소화합물 발생법-유도결합 플라즈마 원자 방출 분광법으로 분석이 가능하였으며 표준물 시료의 분석결과가 보고된 값과 일치하였고, ICP-MS의 용액시료 도입법으로 측정된 값과도 일치되는 결과를 얻었다.

본 연구는 기초과학지원연구소의 1996년 기관고유사업에의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. In *Chemistry of the elements*; Pergamon press: Oxford, U. K., 1984; pp 427-465.
- Dexiong, F.; Peihui, Y.; Zhaoliang, Y. *Talanta* **1991**, 38, 1493.
- Godden, R. G.; Thomerson, D. R. *Analyst* **1980**, 105, 1137.
- Andreae, M. O.; Froelich, P. Jr. *Anal. Chem.* **1981**, 53, 287.
- Haug, H.; Yiping, L. *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, 10, 1069.
- Zhe-Ming, N.; Bin, H. *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, 10, 747.
- Thompson, M.; Pahlavanpour, B. *Anal. Chim. Acta.* **1979**, 109, 251.
- Nakahara, T.; Wasa, T. *Microchem. J.* **1994**, 49, 202.
- Zang, L.; Combs, S. M. *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 1043.
- Thompson, M.; Pahlavanpour, B.; Walton, S. J.; Kirkbright, G. F. *Analyst* **1978**, 103, 568.
- Robbins, W. B.; Caruso, J. A. *Anal. Chem.* **1979**,

- 51, 889A.
12. Thompson, M.; Pahlavanpour, B.; Walton, S. J.; Kirkbright, G. F. *Analyst* **1978**, *103*, 705.
 13. Hershey, J. W.; Keliher, P. N. *Spectrochim. Acta.* **1986**, *41B*, 713.
 14. Castillo, J. R.; Lanaja, J.; Aznarez, J. *Analyst* **1982**, *107*, 89.
 15. Halicz, L. *Analyst* **1985**, *110*, 943.
 16. 임현의. A study on the analysis of germanium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, 고려대학교 화학과 석사학위논문, 1996.
 17. Risnes, A.; Lund, W., *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, *11*, 943.