

# HG-ICP-AES법에 의한 Tin 분석시 플루오르화 이온의 영향에 대한 연구

임현성 · 조성일 · 이석근\*

한국화학연구원 분석실  
(2001. 9. 26. 접수)

## Effect of Fluoride Ion in the Analysis of Tin by HG-ICP-AES

Heon-Sung Lim, Sung-Il Cho and Sueg-Geun Lee\*

Chemical Analysis Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea  
(Received Sep. 26, 2001)

**요 약 :** 수소화물 발생 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광법으로 주석을 분석할 때 연속 흐름 수소화물 발생 장치에 사용되는 환원제 및 산의 농도에 대하여 최적조건을 확립하였다. 시료에 함유되어 있는 플루오르화 이온이 주석의 수소화물 발생을 방해하는 영향과 이러한 영향을 최소화하기 위한 여러 가지 예비환원제를 비교 실험하였다. 환원제 및 안정제의 농도가  $\text{NaBH}_4$  1~2 %/NaOH 1.0 M인 조건에서 우수한 수소화물을 발생시키는 산농도는 0.5~1.0 M 이었으며, 또한 플루오르화 이온의 방해영향이 매우 크게 관찰되었지만 boric acid 및 L-cysteine의 혼합용액은 이런 영향을 최소화하여 가장 효과적인 주석의 수소화물 발생 보조제로 확인되었다. 플루오르화 이온이 함유되어 있는 용액에서 미량의 주석을 분석하여 회수율이 100~108 %의 결과를 얻었다.

**Abstract :** The optimization of the reductant and acid concentration for stannane( $\text{SnH}_4$ ) generation was investigated by using a continuous flow hydride generator combined with an inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer. Several different prereductants were studied to remove the interfering effect of fluoride ion on the hydride generating of tin. The optimum acid concentration was 0.5-1.0 M for the 1-2 %  $\text{NaBH}_4$  and 1.0 M NaOH and the interfering effect of fluoride ion was minimized using boric acid and L-cysteine mixed solution as a prereductant. The recoveries of tin at 20 ng/mL level in the solution containing fluoride ion were 100~108 %.

**Key words :** tin, HG-ICP-AES, fluoride ion, prereductant effect.

## 1. 서 론

1973년 Fernandez<sup>1</sup>에 의해 환원제로  $\text{NaBH}_4$ 가 사용된 이후 수소화물 생성 분석법은 수소화물을 생성할 수 있

는 원소들의 미량 분석에 있어서 중요한 분석법이 되었다. 그러나 매질의 화학적 조성, 성분 등에 따라 분석 결과의 재현성에 영향을 미치므로 선택적으로 수소화물을 형성시키기 위한 조건 및 방법 등에 대한 많은 연구들이 진행되어지고 있다. 특히 이 방법은 분석용액중에 공존하는 금속이온의 종류, 산의 종류 및 농도, 분석원소의 산화상태 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>2,6</sup>

★ Corresponding author  
Phone : +82+(0)42-860-7710, Fax : +82+(0)42-860-7704  
E-mail : leesg@kriict.re.kr

이러한 방해 작용하는 요인들을 제거하거나 수소화율을 증가시키기 위한 방법들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 금속이온 등의 은폐제 및 예비환원제로써 L-cysteine,<sup>8-10</sup> thiourea,<sup>7</sup> KI와 ascorbic acid를 혼합한 혼합 용액<sup>5,11</sup> 등을 주로 사용하고 있다. 수소화물 발생법에 대한 이전의 연구<sup>12</sup>에서도 이러한 예비환원제들은 방해물질과의 반응뿐만 아니라 환원제인 수소화붕소나트륨(NaBH<sub>4</sub>)과도 반응하여 수소화물의 발생을 위한 환원중간체 등의 형성반응을 효과적으로 진행시키는 것으로 보고되어 있다.<sup>9</sup>

수소화물 발생 원소들 중 특히 주석은 시료 중 산의 농도에 민감하게 반응하는 것으로 알려져 있다. 즉, 대부분의 다른 원소들은 높은 농도의 산농도에서 활발한 수소화물을 생성하지만 주석은 낮은 산농도에서 수소화물의 생성이 이루어진다.<sup>13-15</sup>

주석을 분석하여야 하는 시료들 중, 특히 지질시료나 반도체의 시료들은 플루오르화 이온을 다량 포함하게 된다. 즉 지질시료는 산화규소를 플루오르화 수소산을 사용하여 용해시키면서 그리고 반도체 시료는 표면처리용의 BOE(buffer of etchant) 용액 때문이다. 이러한 플루오르화 이온은 강한 산화작용으로 인하여 수소화물 원소의 환원 및 수소화물 생성을 강하게 방해하므로 플루오르화 이온이 함유되어 있는 시료 용액은 별도의 전처리가 요구되어진다. D'Ulivo 등<sup>16</sup>은 안티몬을 분석할 때 Sb(V)를 Sb(III)로 환원시키는데 플루오르화 수소산의 방해영향을 제거하기위해 boric acid를 사용하였다. 그러나 Petrick 등<sup>17</sup>은 boric acid가 플루오르화 이온과 반응하여 BF<sub>4</sub>의 착물을 생성하지만 수소화물 발생에 대한 플루오르화 이온의 방해영향을 제거할 수 없으며, 다만 질산 매질에서 L-cysteine과 같이 사용할 때는 안티몬 등의 수소화물 회수율을 증가시킬 수 있다고 보고하였다.

이러한 연구들에 근거하여 본 연구에서는 수소화물 발생·유도결합 플라즈마 원자방출 분광법(HG-ICP-AES)을 이용하여, 시료의 매질에 따라서 분석결과에 영향을 받는 미량 농도의 주석에 대한 분석방법을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 기 기

본 실험에 사용된 유도결합 플라즈마 원자 방출 분

광분석기는 Jobin-Yvon 사의 Ultima-C 모델이며, 자세한 사양 및 가동 조건은 Table 1과 같다. 수소화물 발생 장치는 Fig. 1과 같은 Precision Glassblowing 사의 VS1 Vapor Generation System을 사용하였으며, peristaltic pump를 이용하여 환원제, 산 및 시료의 유량을 조절하였다. 이때 환원제는 1.5 mL/min, 산은 1.5 mL/min, 시료 용액은 2.5 mL/min로 각각 주입하였다.

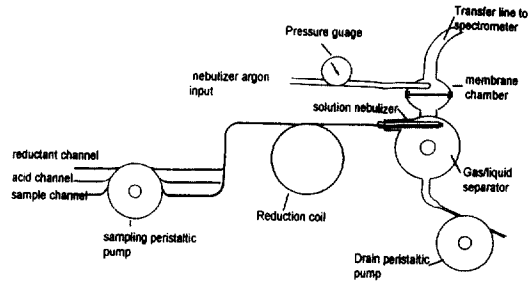


Fig. 1. The flow diagram of the VS1 HG system.

### 2.2. 시 약

본 실험에 사용한 염산 및 질산은 동우반도체의 반도체급 시약을 사용하였으며, NaOH, NaBH<sub>4</sub>는 Merck제 AR급을, L-cysteine은 Aldrich제, thiourea, KI, ascorbic acid는 Junsei 및 Kanto제 GR급을, NaF는 Baker급을 사용하였다. 주석의 표준용액은 Spex사제 1000 mg/L 표준용액을 희석하여 사용하였으며, 실험에 사용된 물은 Millipore Milli-Q를 2차 통과한 탈이온수로서 비저항이 18.2 M $\Omega$ /cm 이상인 것을 사용하였다.

### 2.3. 실험 방법

#### 2.3.1. 환원제 및 산 농도에 따른 수소화율의 변화

환원제인 NaBH<sub>4</sub>의 농도를 1%와 2%로 하였고, NaBH<sub>4</sub>의 안정제로 사용되는 NaOH 농도는 0.1 M과 1.0 M 농도로 하였다. 연속흐름 수소화물 발생장치의 산은 수소화물 생성에 효과적이며 환원성인 염산을 여러 가지 농도로 하여 최적 농도를 구하였다. 이때 주석의 농도는 20 ng/mL로 하였다.

#### 2.3.2. 수소화물 생성에 미치는 플루오르화 이온의 영향

주석이 함유된 용액에 플루오르화 이온을 첨가하여 주석의 회수율에 미치는 플루오르화 이온의 영향을 조사하였으며, 이때 첨가한 플루오르화 이온은 NaF를 증류수에 용해한 후 농도별로 조절하여 사용하였다.

또한 주석에 대한 플루오르화 이온의 영향을 최소화하기 위하여 예비 환원제인 L-cysteine, thiourea, KI, ascorbic acid 의 각각 10 % 용액과 boric acid를 각각 또는 혼합하여 사용하였다. 이때 환원제는  $\text{NaBH}_4$  1 %/NaOH 1.0 M 그리고 염산은 0.5 M 농도를 사용하였으며, 플루오르화 이온은 100, 500, 1000, 2000 mg/L 의 농도가 되도록하여 사용하였다.

### 2.3.3. 플루오르화 이온이 함유된 시료에서 산농도에 따른 수소화율의 비교

플루오르화 이온이 함유된 시료중의 산농도는 플루오르화 이온의 산화력 등 화학적 환경에 영향을 미치므로 산농도에 따른 환원제 및 예비환원제의 효과를 관찰하였으며, 예비환원제를 첨가하지 않은 것과 비교하여 플루오르화 이온이 존재하는 시료중 최적의 산농도를 구하였다. 환원제는  $\text{NaBH}_4$  1-2 %/NaOH 1.0 M, 수소화물 발생장치의 산농도는 0.5 M과 1.0 M의 염산을 사용하였으며, 방해요인인 플루오르화 이온은 1000 mg/L로 하였다. 그리고 시료 중의 산은 질산을 사용하였으며 이때의 산농도는 0.1~10 %까지 변화시키면서 실험을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 환원제 및 산농도에 따른 주석의 수소화율 비교

수소화물 생성원소의 수소화물 생성조건은 일반적으로 산농도가 2 mol/L 이상에서 우수한 효율을 나타내고 있지만, Fig. 2 에서 나타난 바와 같이 주석의 경우에는 낮은 산농도에서 효율적인 수소화물 생성이 이루어지는 것을 알 수 있다. 이는 주석의 표준환원전위<sup>18</sup>가 다른 수소화물 생성원소의 전위보다 낮으므로 쉽게 환원이 일어나 낮은 산농도에서도 우수한 수소화율을 보이는 것으로 사료되며, 이는 다른 연구자들의 연구결과와도 일치한다.<sup>13-15</sup>

환원제인  $\text{NaBH}_4$ 의 농도가 1 %이며 안정제인 NaOH의 농도가 0.1 M인 경우가 1.0 M인 경우보다 수소화율은 떨어지지만 보다 낮은 산농도( $\leq 0.5$  M)에서 수소화율이 최대가 되었다. NaOH 농도가 1.0 M인 경우 0.1 M 일때보다 수소화율이 약 30~40 % 우수한 것으로 나타났으며, 산 농도도 0.5 M에서 가장 우수한 수소화율을 나타내었다. 그리고  $\text{NaBH}_4$ 의 농도가

2 %인 경우 1 %인 경우보다 더 높은 산농도인 1.0 M에서 우수한 수소화율을 나타내고 있으며, 수소화물 생성율도 산농도가 증가함에 따라 1 %인 경우보다 서서히 감소함을 알 수 있다. 이때 안정제인 NaOH 농도가 1.0 M인 경우 0.1 M인 경우보다 우수한 수소화율을 나타내었다.

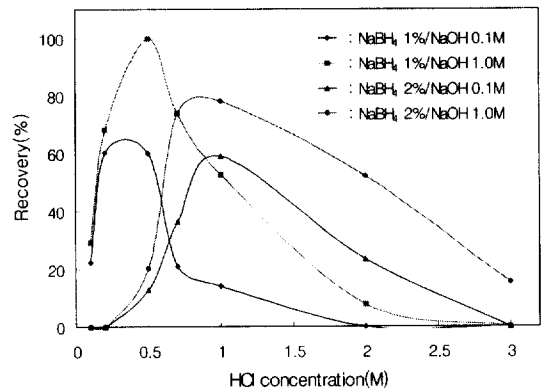


Fig. 2. Effect of hydrochloric acid concentration on the hydride generation efficiency of tin under various reductants.

이처럼 환원제의 농도가 높아지면 수소화물 발생장치에서의 산농도의 조건도 높아지는 경향이 있으며, 같은 산농도에서 환원제의 안정제인 NaOH의 농도는 높을수록 우수한 수소화율을 나타내고 있다.

### 3.2. 플루오르화 이온이 포함된 시료에서 수소화율에 미치는 예비환원제의 영향

주석이 포함된 시료에 플루오르화 이온을 100, 500, 1000, 2000 mg/L 농도로 가하여 플루오르화 이온이 주석의 수소화물 생성에 미치는 영향을 관찰하였다. 플루오르화 이온에 의한 주석의 수소화물 생성억제에 대한 영향을 최소화 하고자 여러 가지 예비환원제를 사용하여 수소화물 생성물의 향상 효과를 관찰하였다. 이때 수소화물 생성법에서 사용되어지는 예비환원제를 사용하여 주석의 수소화물 생성을 원활히 유지하고자 하였으며, 특히 boric acid를 사용하여 붕산이온에 의해 플루오르화 이온이 주석의 수소화물 생성을 방해하는 영향을 최소화하고자 하였다.

실험 결과 Fig. 3 및 Table 2에 나타난 바와 같이 플루오르화 이온은 주석의 수소화물 생성을 절대적으로 억제하였다. 플루오르화 이온이 100 mg/L일 경우

수소화물 생성을 약 60 % 억제하였으며, 플루오르화 이온의 농도가 증가함에 따라 수소화물 생성에 대한 방해 영향은 점점 증가하여 거의 수소화물의 형성이 불가능하도록 하였다. 그러나 Table 2에 나타난 바와 같이 플루오르화 이온이 포함된 시료에 예비환원제를 사용하므로써 주석의 수소화물 생성률을 증가시킬 수 있음을 알 수 있다. Thiourea, ascorbic acid 및 KI/ascorbic acid 등은 약 40 % 정도의 수소화율을 나타내고 있으며, 이는 사용하지 않은 경우보다 약 10~30 %의 수소화물 생성률을 증가시키는 효과가 있었다. 단, boric acid와 혼합하여 사용하였을 때는 단독으로 사용한 경우보다 10~20 % 정도 수소화율을 상승시키는 효과가 있음을 알 수 있다.

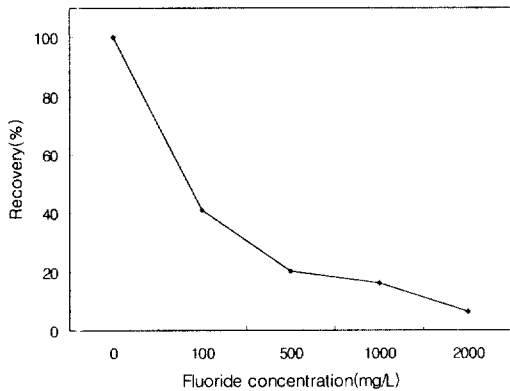


Fig. 3. Effects of fluoride ion concentration on hydride generation efficiency of tin.

특히 L-cysteine은 다른 예비환원제와 달리 우수한 수소화물 생성을 할 수 있도록 하였으며, 플루오르화 이온의 농도 증가에 따라서도 크게 영향을 받지 않고 약 80 % 이상의 높은 수소화물 생성률을 나타내고 있다. Boric acid의 경우 단독으로 사용하였을 때 약 40~50 % 정도의 수소화물 생성률을 보여주고 있으나, L-cysteine과 혼합하여 사용하였을 경우는 거의 100 % 수소화물 생성률을 보여주고 있다. 이러한 L-cysteine은 다른 수소화물 발생원소 분석 시 일반적으로 수소화물 생성원소의 환원 등의 방해요인으로 작용하고 있는 전기음속 등에도 우수한 예비환원제 및 은폐제로써 역할을 하는 것으로 알려져 있으며<sup>8-10</sup>, 본 연구에서도 전기음성도가 큰 플루오르화 이온과 같은 원소에도 효과가 우수한 것을 확인할 수 있었다. 특히 수용액에서

disulfide 형태로 산화되면서 예비환원제로써의 역할을 할 뿐만 아니라, 환원제인 수소화붕소나트륨과 반응하여 더욱 효과적인 중간체( $H_2B-SR$ )를 생성시켜 수소화물 생성에 대한 반응을 촉진시키며 이에따라 생성률을 향상시키는 것으로 알려져 있다.<sup>19</sup>

Table 2. Effect of prereductants for the analysis of the tin solution containing fluoride ion at Sn = 20 ng/mL, reductant = NaBH<sub>4</sub> 1 %/ NaOH 1.0 M, acid = HCl 0.5 mol/L

Prereductants*	Recovery(%)			
	Spiked fluoride concentration(mg/L)			
	100	500	1000	2000
no addition	41.1	20.1	16.1	6.3
B	52.4	49.1	41.7	40.0
C	88.4	82.2	70.5	65.0
B+C	108	101	102	100
T	42.3	39.6	34.6	34.9
B+T	52.6	53.0	54.1	48.0
A	54.6	38.5	33.6	32.4
B+A	63.8	50.3	49.3	48.2
K	40.4	36.7	30.1	25.0
B+K	52.3	49.1	48.0	44.0
K+A	52.3	40.8	32.1	28.2
B+K+A	57.7	48.5	48.0	44.6

Prereductants\* ; B: boric acid, C: L-cysteine, T: thiourea, K: KI, A: ascorbic acid

### 3.3. 플루오르화 이온이 포함된 시료에서 산농도가 수소화율에 미치는 영향

주석의 수소화물 생성의 방해요인인 플루오르화 이온을 1000 mg/L로 하여 주석의 수소화물 생성시, 은폐제 및 예비환원제로 혼합하여 사용되는 boric acid와 L-cysteine의 효과를 시료중의 산농도 변화에 대하여 관찰하였다. 이때 시료중의 산농도는 0.1 %에서 10 %까지 변화시키면서 가장 우수한 주석의 수소화물이 생성되는 산농도를 구하였다.

Fig. 4에서 보는바와 같이 환원제가 NaBH<sub>4</sub> 1 %/NaOH 1.0 M이며 수소화물 발생장치의 산농도가 0.5 M인 경우, 플루오르화 이온을 첨가하지 않은 용액에서 주석의 수소화율은 시료의 산농도가 2.5 %에서 최대를 나타내고 있다(Fig. 4(a)). 그러나 플루오르화 이온은 주석의 수소화물 생성을 절대적으로 방해하였다. 플루오르화 이온을 포함하고 있는 시료는 산농도가 2.5 %에서 약 20 %의 생성률을 나타내었으나, 산

농도가 2.5 % 미만이거나 이상인 경우 수소화물 생성이 거의 이루어지지 않는 것을 알 수 있다(Fig. 4(b)). 그러나 플루오르화 이온을 포함하고 있는 경우에도 boric acid 및 L-cysteine의 혼합용액을 은폐제 및 예비환원제로 사용함으로써 수소화물 생성의 방해요인이 없는 용액과 같이 시료의 산농도가 2.5 %인 경우 우수한 회수율을 나타내고 있다(Fig. 4(c)). 또한 전체적인 수소화물 생성 그래프의 모양도 비슷하게 나타나 플루오르화 이온의 방해효과를 효과적으로 제거하는 것으로 보여진다. 특히 boric acid는 수소화물 생성을 억제하는 플루오르화 이온을  $BF_4^-$  형태의 착물을 형성하게 하므로써 은폐제 및 예비환원제로써의 역할도 하여 분석결과에 절대적으로 영향을 미치는 것을 알 수가 있다.

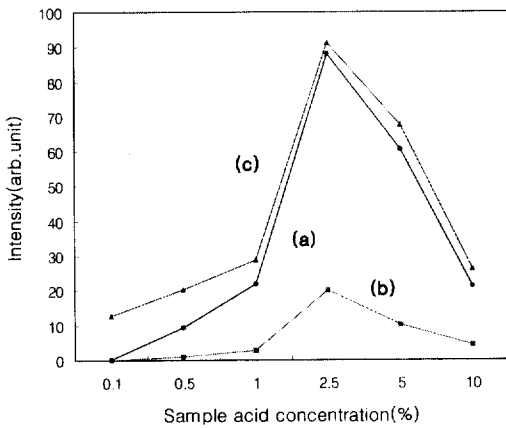


Fig. 4. Hydride generation efficiency of tin depending on the acid concentrations at reductant =  $NaBH_4$  1 %/ $NaOH$  1.0 M, acid = 0.5 M. (a):  $Sn(20\text{ ng/mL})$ , (b):  $Sn(20\text{ ng/mL})+F(1000\text{ mg/L})$ , (c):  $Sn(20\text{ ng/mL}) +F(1000\text{ mg/L})+prereductant(boric\ acid+L-cysteine)$ .

Fig. 5에서 보는바와 같이  $NaBH_4$  농도가 2 %로 증가하였을때도 Fig. 4와 마찬가지로 시료의 산농도가 2.5 %에서 최대의 회수율을 나타내었다. 이것은 수소화물 생성당시 매질속에 함유되어 있는 전체의 산농도가 수소화물 생성에 미치는 효과가 매우 크다<sup>21</sup>는 것을 의미한다. 이는 다른 연구자들의 연구결과와도 잘 일치하며 Wang<sup>20</sup>등은 수소화물을 형성한 직후의 최종 용액의 pH가 1.0 근처에서만 주석의 수소화물인 stannane이 생성된다고 연구결과를 발표하였다.

Fig. 6에서는  $NaBH_4$ 의 농도가 2 %이고 수소화물 발생장치의 산농도도 1.0 M로 증가되었을 때, 다른 반응

조건에서와 마찬가지로 boric acid 및 L-cysteine의 혼합용액을 사용하면 더욱 우수한 수소화율을 나타내었다. 최대의 수소화율을 나타내는 시료중의 산농도도 2.5 %보다 낮은 0.5~1.0 %로 감소하는 것으로 나타났다. 앞의 결과에서 언급한 바와 같이 반응당시의 전체적인 산농도는 주석의 수소화율에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

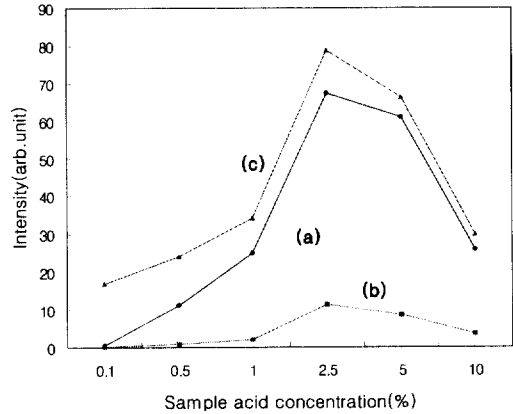


Fig. 5. Hydride generation efficiency of tin depending on the acid concentrations at reductant =  $NaBH_4$  2 %/ $NaOH$  1.0 M, acid = 0.5 M. (a):  $Sn(20\text{ ng/mL})$ , (b):  $Sn(20\text{ ng/mL})+F(1000\text{ mg/L})$ , (c):  $Sn(20\text{ ng/mL})+F(1000\text{ mg/L})+prereductant(boric\ acid+L-cysteine)$ .

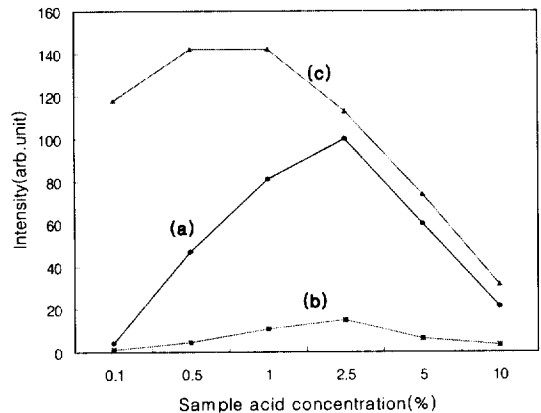


Fig. 6. Hydride generation efficiency of tin depending on the acid concentrations at reductant =  $NaBH_4$  2 %/ $NaOH$  1.0 M, acid = 1.0 M. (a):  $Sn(20\text{ ng/mL})$ , (b):  $Sn(20\text{ ng/mL})+F(1000\text{ mg/L})$ , (c):  $Sn(20\text{ ng/mL}) +F(1000\text{ mg/L})+prereductant(boric\ acid+L-cysteine)$ .

#### 4. 결 론

주석의 수소화물 생성은 다른 수소화물 발생원소와 달리 약한 산농도(0.5 M~1.0 M)에서 우수한 수소화율을 나타내었다. 환원제 및 안정제와 시료중의 산농도 등은 수소화율에 큰 영향을 미쳤으며, 반응후 최종의 산농도는 반응중의 수소화물 생성조건을 최적화시키는데 중요한 정보를 제공하는 것을 확인하였다. 시료에 플루오르화 이온이 존재할 때 수소화물 생성에 절대적인 방해요인으로 작용하였으나, 은폐제 및 예비환원제로써 boric acid와 L-cysteine의 혼합용액을 사용하였을 경우 100~108 %의 우수한 회수율을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. F. J. Fernandez, *At. Absorption Newslett.* **12**, 93 (1973).
2. B. Welz and M. Schubert-Jacobs, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 23 (1986).
3. Z. Ni, Z. Rao and M. Li, *Anal. Chim. Acta* **334**, 177 (1996).
4. R. Kalahne, G. Henrion, A. Hulanicki, S. Garbos and M. Walcerz, *Spectrochim. Acta*, **52B**, 1509 (1997).
5. T. Nakahara and N. Kikui, *Spectrochim. Acta*, **40B**, 21 (1985).
6. H. Lim, Y. Lee, S.-T. Kim, Y.-S. Kim and K.-J. Kim, *Analytical Science & Technology*, **14**, 34 (2001).
7. S. Nielsen and E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta* **343**, 5 (1997).
8. T. Wickstrom, W. Lund and R. Bye, *Analyst*, **120**, 2695 (1995).
9. D. L. Tsalev, A. Dulivo, L. Lampugnani, M. D. Marco and R. Zamboni, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 989 (1996).
10. Y.-L. Feng, H.-W. Chen, H.-Y. Chen, L.-C. Tian, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361**, 155 (1998).
11. S. J. Santosa, H. Mokudai and S. Tanaka, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 409 (1997).
12. H. S. Lim and S. G. Lee, *Analytical Science & Technology*, **13**, 151 (2000).
13. M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Walton, and G. F. Kirkbright, *Analyst*, **103**, 568 (1978).
14. Y.-L. Feng, H. Narasaki, H.-Y. Chen, L.-C. Tian, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 822 (1997).
15. B. welz, M. Schubert-Jacobs and T.-Z. Guo, *Talanta*, **39**, 1097 (1992).
16. A. D'Ulivo, L. Lampugnani, D. Faraci, D. L. Tsalev, R. Zamboni, *Talanta*, **45**, 801 (1998).
17. K. Petrick, V. Krivan, *Anal. Chem.* **59**, 2476 (1987).
18. David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*(81<sup>st</sup> ed.), CRC Press, 8-21, 2000.
19. H. Uggerud and W. Lund, *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 405 (1995).
20. X. R. Wang and R. M. Barnes, *Spectrochim. Acta*, **42B**, 139 (1987).
21. D. R. Qiu, C. Vandecasteele, K. Vermeiren. and R. Dams, *Spectrochim. Acta*, **45B**, 439 (1990).