

수소화물 발생장치와 유도 결합 플라즈마 원자화 방출 분광법 이용 시 비소와 셀레늄 및 게르마늄의 신호세기에 대한 NaBH₄와 HCl의 영향

남상호* · 한성심
목포대학교 화학과
(2002. 8. 12 접수)

Effect of NaBH₄ and HCl on signal intensity of As, Se, Ge with on-line hydride generation system and E-O-V ICP-AES

Sang-Ho Nam* - Soung-Sim Han

Department of Chemistry, Mokpo National University, 61 Dorim-Ri, Chungkye-Myon, Muan-Gun, Chonnam, 534-729,
South Korea

(Received Aug. 12, 2002)

요 약 : 이 연구는 E-O-V ICP-AES를 이용하여 As, Se, Ge에 대한 분석적 특성을 PN과 USN, 그리고 HG를 이용하여 비교 조사하였다. 특히 세 가지 원소들의 수소화물 형성을 위한 최적의 조건을 찾기 위하여 NaBH₄와 HCl의 농도 변화에 대한 신호세기의 영향을 면밀히 조사하여 보았다. 수소화물 발생화 장치를 이용하였을 때가 PN과 USN 이용시 보다 세 가지 원소 모두 훨씬 좋은 감도를 얻을 수 있었고, 그 검출한계는 PN 보다는 약 100배, USN 보다는 약 10배 향상시킬 수 있었다.

Abstract : DE-O-V ICP-AES has been studied for the analytical characteristics of As, Se, and Ge with PN, USN and HG. Effect of NaBH₄ and HCl on the signal intensity of As, Se and Ge with HG and E-O-V ICP-AES were closely investigated. The sensitivities of As, Se and Ge with HG were much greater than those with PN and USN. Accordingly, the detection limits of the elements with HG were lower by a factor of 100 and 10 than PN and USN, respectively.

Key words : hydride generator, end-on-view ICP-AES, PN, USN

1. 서 론

유도 결합 플라즈마(inductively coupled plasma, ICP)는 원자 방출 및 질량 분석법의 원자화 및 이온화 방법으로 매우 유용하게 이용되고 있다. 특히 아르곤

ICP는 미량 원소들의 분석을 위한 매우 훌륭한 원자화 방법으로 널리 알려져 있다. 아르곤 ICP의 뛰어난 분석적 능력은 주로 아르곤 ICP의 높은 가스 온도, 높은 전자 밀도, 플라즈마 안에서 시료들의 머무름 시간이 상대적으로 긴 것, 그리고 화학적으로 비활성 환경과 같은 훌륭한 특성을 갖고 있기 때문이다. 그래서 유도 결합 플라즈마 원자방출 분광법(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ICP-AES)¹⁻⁶과 유

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)61-453-2333 Fax : +82+(0)61-450-2339
E-mail : shnam@mokpo.ac.kr

도 결합 플라즈마 원자질량 분석법 (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS)⁷⁻⁹는 다원소 동시 분석 능력, 대부분 원소들에 대한 우수한 검출 능력 및 넓은 직선 영역 등과 같은 특성 때문에 무기원소 분석을 위한 중요한 분석법이 되었다. ICP-MS가 ICP-AES보다 분석적 능력이 우수하나 기기 가격이 고가라는 단점이 있다. 따라서 현재 ICP-AES가 많은 실험실 및 산업체에서 원소분석을 위하여 많이 이용되고 있다. ICP-AES는 높은 온도의 플라즈마 안에서 분석물질이 방출하는 특정한 파장을 검출함으로써 시료 속에 있는 분석물질을 측정함을 기본으로 하고 있다. 과거에는 일반적으로 ICP-AES는 플라즈마의 측면에서부터 방출되는 복사선을 검출하여 왔다. 그러나 최근에 와서 플라즈마의 끝 부분에서 방출되는 복사선을 검출할 경우에 대부분의 원소들에 대한 검출 능력이 향상될 수 있음이 밝혀지면서 플라즈마의 끝 부분을 관찰하는 end-on-view ICP-AES (E-O-V ICP-AES)¹⁰⁻¹⁵ 분석 기기가 출현되어 널리 이용되고 있다.

ICP-AES를 위한 일반적 시료 도입 장치는 PN (pneumatic nebulizer)이고 그 분무 효율은 1-2%이다. 따라서 그 분무효율을 약 10%로 높인 USN (ultrasonic nebulizer)이 널리 사용되어 지고 있으나 상대적으로 PN에 비하여 고가라는 단점이 있다. 그리고 수소화물 발생법 (hydride generation method)은 특정원소들 (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te)에 대하여 수소화물을 형성시켜 그 원소들에 대한 검출능력을 획기적으로 증가시키는 방법이다.

이 연구에서는 E-O-V ICP-AES의 As와 Ge 및 Se에 대한 분석적 능력을 PN, USN, HG를 이용하여 비교 연구하였다. 그리고 특히 As, Ge, Se의 수소화물을 형성하기 위하여 사용되어지는 NaBH₄와 HCl의 농도 변화에 따른 그 원소들의 신호세기의 변화를 면밀히 조사함으로써 최적의 분석 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

2.1 기기 및 작동 조건

본 실험에서 사용한 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광기 (E-O-V ICP-AES)와 수소화 발생장치 (hydride generator, HG)는 SPECTRO Analytical Instruments (SPECTROFLAME, SPECTRO A. I. GmbH Boschstr 10, D-47533 Kleeve, Germany)사의 것이다. 사용된 수소화 발생장치의 개략적인 모습은 Fig. 1에 나타내었

다. 사용된 기기의 자세한 작동 조건은 Table 1에 나타나있다. 사용된 파장은 게르마늄 209.426 nm, 비소 228.812 nm 그리고 셀레늄은 196.020 nm 이다.

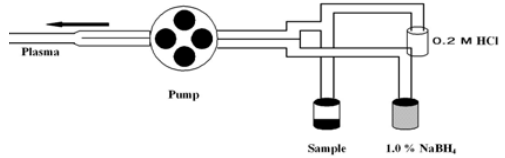


Fig. 1. Schematic diagram of hydride generator system.

Table 1. Instruments and operating condition

Plasma operating condition (for axial torch observation)	
R.F. Power	1200 W
Frequency	27 MHz
Outer gas flow	14 L/min
Intermediate gas flow	1.7 L/min
Injector gas flow	1 L/min
Sample uptake rate	2 mL/min

Spectrometer

Spectro model : SPECTROFLAME EOP

Monochromator 1

Concave grating : 2,400 grooves/mm, 120 nm ~ 410 nm
 Focal length : 0.75 m
 Dispersion : 0.55 nm/mm at first order
 Mount : Paschen-Runge
 UV Optics : N₂ filled seal with automatic purification system
 Direct wavelength drive method

Monochromator 2

Concave grating : 1,200 grooves/mm, 260 nm ~ 780 nm
 Mount : Paschen-Runge
 Detector : Photomultiplier tube

Optical plasma interface for the axial viewing

Sample Introduction System

Pneumatic nebulizer : Concentric
 Ultrasonic nebulizer : SPECTRO USN
 Hydride generator : SPECTRO
 Torch : Semidemountable
 Scott spray chamber

2.2 시약

게르마늄과 비소 및 셀레늄의 stock solution은 VHGLABS (VHG Labs, Inc., 180 Zachary Rd., Manchester, NH 03109, U.S.A.)의 것이며 1,000 mg/L stock solution을 0.5% HNO₃로 희석하여 표준용액을 조제하였다. 이때 사용된 HNO₃는 VHGLABS의 것이다. 수소화 발생장치에서 사용되는 NaBH₄와 NaOH 그리고 HCl은 Sigma-Aldrich Inc. (Aldrich Chemical Company, Inc. 1001 West Saint Paul Avenue, Milwaukee, Wisconsin 53233, U.S.A.)의 것이다. 실험에 사용된 모든 용액은 비저항 값 18 MΩ·cm을 갖는 삼차 증류수를 사용하여 조제되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 게르마늄 (Ge)의 신호세기에 대한 NaBH₄와 HCl 농도의 영향

게르마늄의 신호세기에 대한 NaBH₄ 농도의 영향을 알아보기 위하여 NaBH₄ 농도를 변화시키면서 신호세기를 측정하여 보았다. 사용된 게르마늄의 농도는 1 μg/mL이다. 이때 사용된 HCl의 농도는 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M, 0.4 M 그리고 0.5 M이며, 각각의 농도에서 NaBH₄ 농도를 0.25%에서 2.0%까지 변화시키면서 각각에 대한 게르마늄의 신호세기를 세 번씩 측정하여 평균값을 구하였다 (Fig. 2). 일반적으로 NaBH₄ 농도를 증가시켰을 때 게르마늄의 신호세기는 증가하는 경향을 보였으나, NaBH₄의 농도가 2% 이상일 때는 플라즈마가 매우 불안정하였고 때로는 플라즈마가 꺼지는 경우가 있었다. 따라서 NaBH₄의 농도가 2% 이상일 때는 실험이 불가능했다.

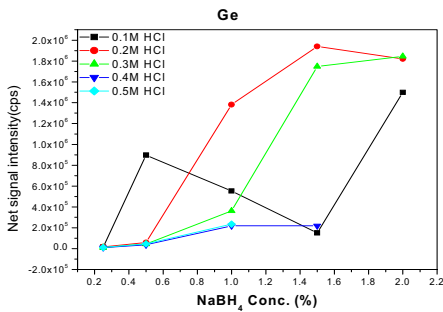


Fig. 2. Effect of NaBH₄ concentration on net signal intensity of 1 μg/mL Ge.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 게르마늄에 대한 최고의 신호세기는 HCl의 농도 0.2 M 그리고 NaBH₄의 농도 1.5%를 사용하였을 때 얻어짐을 알 수 있었다. 그리고 NaBH₄의 농도 1.5%를 사용하였을 때에도 적절한 농도의 HCl을 사용하지 않으면 그 신호세기가 매우 큰 폭으로 떨어짐을 알 수 있었다. 또한 일정한 NaBH₄ 농도에서 HCl의 농도를 변화시켜 게르마늄의 신호세기 변화를 조사하였다. NaBH₄ 농도를 0.25%에서 2.0%까지 변화시키고, 각각의 농도에서 HCl 농도를 0.1 M에서 0.5 M까지 변화시켜 각각에 대한 게르마늄의 신호세기를 세 번씩 측정하여 평균값을 구하였다 (Fig. 3).

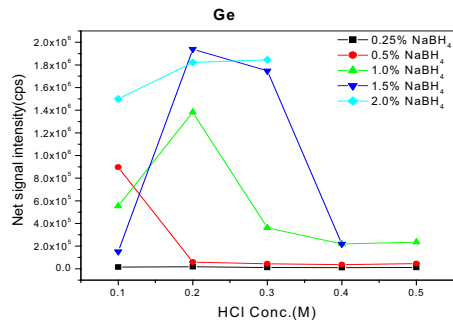


Fig. 3. Effect of NaBH₄ concentration on net signal intensity of 1 μg/mL Ge.

NaBH₄의 농도 0.25%와 0.5%에서는 HCl의 농도에 관계없이 그 신호세기가 매우 작음으로써, 게르마늄과 수소화물 반응을 일으키기에 낮은 농도임을 보여 주었다. 최고의 신호세기는 NaBH₄의 농도 1.5%에서 그리고 HCl의 농도 0.2 M을 사용하였을 때 얻어짐을 다시 확인할 수 있었다.

3.2 비소 (As)의 신호세기에 대한 NaBH₄와 HCl 농도의 영향

비소의 신호세기에 대한 NaBH₄ 농도의 영향을 알아보았다. 실험에 이용된 비소의 농도는 0.1 μg/mL이다. HCl의 농도는 0.2 M, 0.5 M, 0.7 M, 1.0 M 그리고 2.0 M이며, 각각의 농도에서 NaBH₄ 농도를 0.25%에서 2.0%까지 변화시키면서 각각에 대한 비소의 신호세기를 세 번씩 측정하여 평균값을 구하였다 (Fig. 4). 일반적으로 NaBH₄ 농도를 증가시켰을 때 비

소의 신호세기는 증가하는 경향을 보였으며, 최고의 신호세기는 HCl의 농도 0.7 M에서 그리고 NaBH₄의 농도 1.5%를 사용하였을 때 얻어졌다.

또한 일정한 NaBH₄ 농도에서 HCl의 농도를 변화시키며 비소의 신호세기 변화를 조사하였다. NaBH₄ 농도를 0.25%에서 2.0%까지 변화시키고, 각각의 농도에서 HCl 농도를 0.2 M에서 2.0 M까지 변화시켜 각각에 대한 비소의 신호세기를 세 번씩 측정하였다 (Fig. 5). NaBH₄의 농도 0.25%에서 0.5%까지 모두에서 HCl의 농도가 진행될수록 신호의 세기가 증가함을 보이며 Fig. 5에서 보는 바와 같이 최고의 신호세기는 NaBH₄의 농도 1.5% 그리고 HCl의 농도 0.7 M을 사용하였을 때 얻어짐을 다시 확인했다.

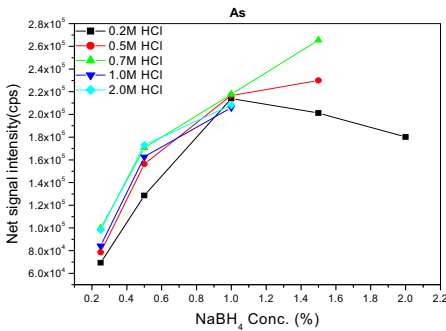


Fig. 4. Effect of NaBH₄ concentration on net signal intensity of 0.1 µg/mL As.

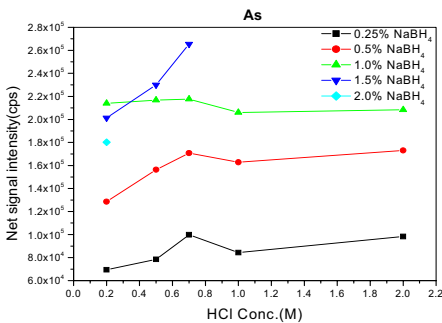


Fig. 5. Effect of HCl concentration on net signal intensity of 0.1 µg/mL As.

3.3 셀레늄 (Se)의 신호세기에 대한 NaBH₄와 HCl 농도의 영향

셀레늄의 신호세기에 대한 NaBH₄ 농도의 영향을 알아보기 위하여 실험에 이용된 셀레늄의 농도는 0.1 µg/mL이다. 비소의 경우와 마찬가지로 HCl의 농도범위는 0.2 M에서 2.0 M까지이며, 각각의 농도에서 NaBH₄ 농도를 0.25%에서 2.0%까지 변화시키며 각각에 대한 셀레늄의 신호세기를 세 번씩 측정하여 평균값을 구하였다 (Fig. 6). 0.2 M HCl을 사용하였을 때를 제외하고는, 일반적으로 NaBH₄ 농도가 증가하면 셀레늄의 신호세기는 증가하는 경향을 보였고, 최고의 신호세기는 비소의 경우와 같이 HCl의 농도 0.7 M에서 그리고 NaBH₄의 농도 1.5%를 사용하였을 때 얻어졌다. 또한 일정한 NaBH₄ 농도에서 HCl의 농도를 변화시키며 셀레늄의 신호세기 변화를 조사하였다. 그 결과 Fig. 7에 보여주듯이 비소의 경우와 비슷하게 NaBH₄ 농도가 1.0% 이상에서 비교적 셀레늄의 신호 세기는 증가하였다. 그리고 최고의 신호세기는 NaBH₄의 농도 1.5% 그리고 HCl의 농도 0.7 M을 사용하였을 때 얻어짐을 알 수 있었다.

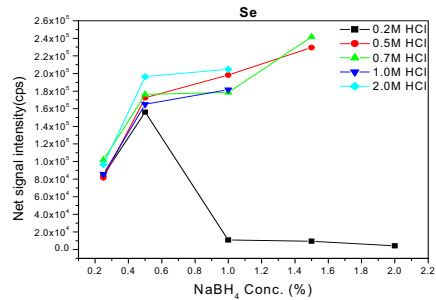


Fig. 6. Effect of NaBH₄ concentration on net signal intensity of 0.1 µg/mL Se.

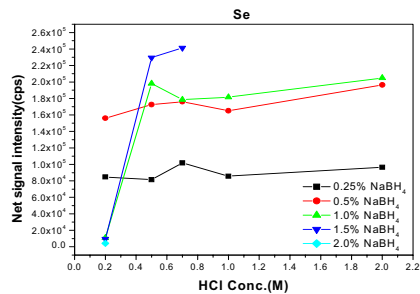


Fig. 7. Effect of HCl concentration on net signal intensity

of 0.1 µg/mL Se.

게르마늄과 비소 및 셀레늄의 최고 신호세기에 대한 최적의 NaBH₄ 농도는 1.5%로 일정하였지만, HCl 농도는 게르마늄에 대해서는 0.2 M, 비소와 셀레늄인 경우에는 0.7 M 이었다. 그래서 게르마늄은 비교적 낮은 HCl 농도에서 좋은 감도를 나타냄을 알게 되었다.

3.4 검정곡선과 검출한계

각각 원소들에 대한 최적의 조건에서 PN과 USN으로 얻어진 검정 곡선을 Fig. 8 (Ge), 9 (As), 10 (Se)에 나타내었다. 그 검정 곡선의 결과에서 보듯이 게르마늄과 비소 및 셀레늄은 HG를 이용함으로써 원소들에 대한 감도 (sensitivity)를 획기적으로 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 그리고 검정곡선의 결과들은 직선범위가 3~4 orders of magnitude 이상임을 보여주었다. 게르마늄과 비소 및 셀레늄의 검출한계를 PN과 USN 그리고 HG를 사용하여 측정하고 비교하였다. 검출한계는 blank의 표준편차 값

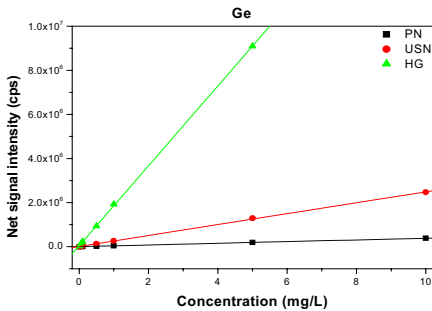


Fig. 8. Calibration curve of Ge.

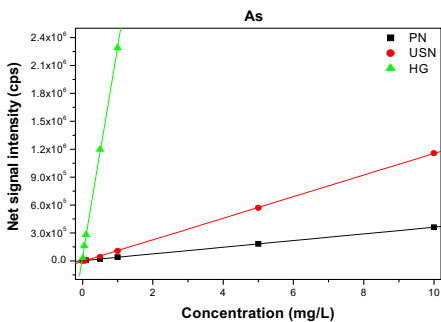


Fig. 9. Calibration curve of As.

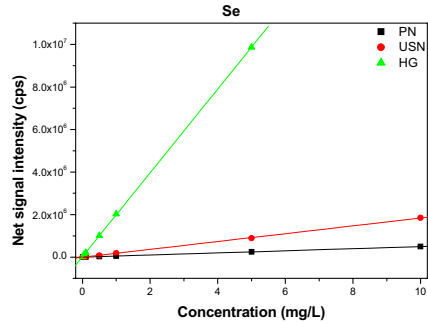


Fig. 10. Calibration curve of Se.

(6)에 3배에 해당하는 값으로 계산하였으며 이들의 검출

Table 2. Detection Limit (ng/mL) for As, Se and Ge

Element	PN	USN	HG
As	21	3	0.4
Se	11	2	0.4
Ge	10	0.9	0.1

한계는 Table 2와 같다. 게르마늄과 비소 및 셀레늄 모두 HG를 사용하였을 때 각각 0.1, 0.4 그리고 0.4 ng/mL로 가장 낮은 검출한계를 구할 수 있었으며, PN 사용 시 각각 10, 21 그리고 11 ng/mL, USN 사용 시 0.9, 3 그리고 2 ng/mL의 검출한계를 구할 수 있었다.

3.5. 표준물질 물에 존재한 셀레늄의 정량분석

HG-ICP-AES를 이용하여 셀레늄에 대한 최적조건인 NaBH₄의 농도 1.5% 그리고 HCl 농도 0.7 M에서 NIST SRM 1643d 물 시료를 정량 분석하였으며 그 결과 값은 Table 3과 같다. 결과에서 보듯이 실험 값과 표준시료의 확인된 값이 거의 일치하였다.

Table 3. Determination of Se in NIST SRM 1643d with HG-ICP-AES NaBH₄의 농도 1.5%, HCl 농도 0.7 M

Element	Unit	Certified value	Measure value
Se	ng/mL	11.43 ± 0.17	11.67 ± 0.38

4. 결론

E-O-V ICP-AES와 HG를 이용한 셀레늄과 비소 및

게르마늄에 대한 최적 분석 조건은 다르다. 셀레늄과 비소의 수소화물을 형성하기 위한 최적 조건은 NaBH_4 농도 1.5%, HCl 농도 0.7 M을 사용하였을 때, 게르마늄은 NaBH_4 농도 1.5%, HCl 농도 0.2 M을 사용하였을 때 얻어졌다. 그리고 PN를 사용하였을 때 비소와 셀레늄 및 게르마늄의 검출한계는 각각 21, 11, 그리고 10 ng/mL 이다. 그리고 분무 효율을 높인 USN를 사용하였을 때 비소와 셀레늄 및 게르마늄의 검출한계는 각각 3, 2 및 0.9 ng/mL 이다. 수소화물을 형성시키는 수소화물 발생 장치를 사용하였을 때 비소와 셀레늄 및 게르마늄의 검출한계는 각각 0.4, 0.4 및 0.1 ng/mL로서 PN에 비하여 약 100배, 그리고 USN에 비하여 10배 향상됨을 보여준다. 세 종류의 시료도입 장치를 이용하여 얻어진 검정곡선은 우수한 직선성을 보여 주었고, 특히 PN과 USN에 비하여 HG를 사용하였을 때 그 감도가 뛰어남을 보여 주었다.

5. 감사의 글

본 논문은 2002학년도 목포대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

6. 참고 문헌

1. Montaser A., Golightly D. W. "Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry", 2nd ed. VCH : New York. 1992.
2. Jarvis K. E., Gray A. L., and Houk R. S.

"Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", Chapman and Hall : New York. 1992.

3. Doppenaar D. W. *Anal Chem*, **64**, 320R(1992).
4. Dawaguchi G., Ito T., Ota D., and Mizuike A. *Spectrochim Acta*, **35B**, 199(1992).
5. Ohanlon K., Ebdon L., and Foulkes M. *J. Anal At Spectrom*, **11**, 427(1994).
6. Galley P. J., and Gieftje G. M. *Spectrochim. Acta*, **49B**, 703(1994).
7. Conny G., Marianne P. and Peder O., *J. Anal At Spectrom*, **7**, 1183(1992).
8. Hiroaki T., Joseph W. H. L., and James W. M., *J. Anal At Spectrom*, **8**, 1067(1993).
9. Zoltan M., and Ralph E. S., *J. Anal At Spectrom*, **16**, 470(2001).
10. Brenner I. B., Zander A., Cole M., and Wiseman A. *J. Anal At Spectrom*, **12**, 897(1997).
11. Gagean M., and Mermet J. M., *J. Anal At Spectrom*, **12**, 198(1997).
12. Skinner C. D., and Salin E. D. *J. Anal At Spectrom*, **12**, 725(1997).
13. Todoli F. L., and Mermet J., M., *J. Anal At Spectrom*, **13**, 727(1998).
14. Dubisson C., Poussel E., and Mermet J., *M J. Anal At Spectrom*, **13**, 1265(1998).
15. Dubuisson C., Poussel E., and Mermet J. M. *J. Anal At Spectrom*, **13**, 63(1998).