

Linear Sweep Voltammetry와 UV-VIS Spectrophotometry를 이용한 게르마늄 분석

崔遠馨¹ · 李鎮植 · 金在秀 · 金度勳

慶星大學校 理科學 化學科

(1992. 1. 10. 접수)

The Determination of Germanium(IV) by Linear Sweep Voltammetry and UV-VIS Spectrophotometry

Won-Hyung Choi¹, Jin-Sik Lee, Jae-Soo Kim, and Do-Hun Kim

Department of Chemistry, Kyungsung University, Pusan 608-736, Korea

(Received Jan. 10, 1992)

요약. 게르마늄을 Phenylfluorone과 착물을 만들어 과염소산 지지전해질에서 Linear Sweep Voltammetry에 의해 정량하고, 염산용액 중에서 형성된 착물을 UV-VIS Spectrophotometry로 정량한 결과를 비교하였다. 이때 전기화학적인 방법의 경우 정량범위가 2.5~80 $\mu\text{g/L}$ 이었고, 분광광도법의 경우는 10~300 $\mu\text{g/L}$ 이었다.

ABSTRACT. Germanium(IV) was determined in perchloate supporting electrolyte solution containing phenylfluorone by hanging mercury drop electrode(HMDE) of Linear Sweep Voltammetry (LSV) and in hydrochloric acid solution by UV-VIS Spectrophotometry. The complex germanium(IV) with phenylfluorone was shown linear calibration curve in the range of 2.5~80 $\mu\text{g/L}$ by LSV and in the range of 10~300 $\mu\text{g/L}$ by UV-VIS Spectrophotometry.

Key Words : Germanium, linear sweep voltammetry, UV-VIS Spectrophotometry.

1. 서 론

1886년 Winkler에 의해 발견된 게르마늄은 최근 생체내의 미량 금속에 대한 관심이 높아짐에 따라 의학 분야에서 생리활성의 여부 및 그 함량에 대해서 논의되고 있으며 특히 암세포에 대한 살균작용과 면역성 등을 증가시키는 것으로도¹ 알려져 있다.

지금까지 게르마늄의 분석은 수소화물 생성법에 의한 Gas-Chromatography²와 원자흡광법³, 그리고 분광광도법으로는 fluorone 치환체로 게르마늄과 착물을 형성하는 Salicylfluorone⁴, Tryhydroxyfluorone⁵, Disulfophenylfluorone⁶, 그리고 2,4-Dichlorophenylfluorone⁷ 등을 ligand로 이용한 방법들이 보고되어 있으며, 이들 Fluorone 치환체들은 게르마늄과 착물을 형성하

여 505~530nm 범위에서 최대흡수 파장을 나타낸다.

Catechol의 유도체인 Phenylfluorone은 UV-VIS를 이용한 분광광도법과 I. R과 T. G 등을 이용하여 Phenylfluorone 착물의 안정도에 대한 보고⁸는 있으나 전기화학적 방법을 이용한 게르마늄 분석에 대한 구체적인 보고는 되어 있지 않으며, 또한 다른 fluorone 치환체들의 전기화학적 분석방법에 대해서도 아직 보고된 바가 없다.

본 실험에서는 지금까지 보고된 바가 없는 Phenylfluorone을 게르마늄 착물로 형성시킨 후 Linear Sweep Voltammetry로 최적의 분석조건을 찾아 fluorone 치환체 착물의 전기화학을 이용한 분석의 가능성을 제시하고 아울러 게르마늄 분석에 대한 응용성을 넓히는 데

목적을 두었으며, 지금까지 게르마늄 분석에 많이 이용된 분광광도법과 전기화학적 방법을 이용한 분석과의 장단점을 알아보고 천연시료 중에 존재하는 게르마늄에 대한 순위론 분석방법을 제시하고자 한다.

2. 實驗方法

2-1. 裝 置

Linear Sweep Voltammetry 측정장치로는 Model 273A Potentiostat/Galvanostat (EG & G. Princeton Applied Research Co.)를 사용하였으며, 이 장치는 PAR 303-A Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE), PAR 305 Magnetic stirrer와 연결되어 있으며 270 Electrochemical Analysis Chemist Soft Ware 3.00을 사용하였다.

본 실험에 사용한 전해용기는 Figure 1에 나타내었다. 기준전극은 Porous vycor tip(Corning Glass Co. No GO10-0)을 분리막으로 Ag/AgCl 전극에 부착시키고 작업전극으로는 HMDE를 사용하였으며 보조전극으로는 백금선(지름:0.5mm, 길이:5.4cm), 그리고 전해질 용액의 저항에 의한 Ohmic drop(iR)을 보상할 수 있도록 삼전극방식을 채택하였다.

흡광광도계는 UV-VIS Spectrophotometer(Shimadzu UV-240)을 사용하였으며, 이때 파장폭은 2nm로 하고 석영 Cell(두께:10mm)를 사용하였다.

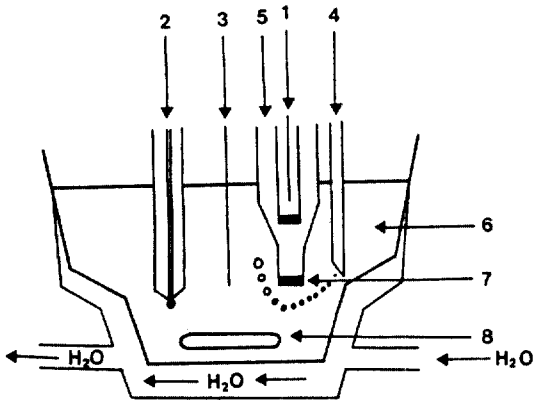


Figure 1. Schematic diagram of polarographic cell: (1) Reference Electrode :Ag/AgCl, (2) Hanging Mercury Drop Electrode, (3) Pt Counter Electrode, (4) Nitrogen Gas, (5) Salt Bridge, (6) Sample Solution, (7) Porous vycor tip, (8) Stirring Bar.

2-2. 試 藥

실험에 사용한 염산과 과염소산은 유해금속 측정용 (Junsei제)을 사용하였으며 Germanium 표준용액은 원자흡광분석용 표준 시약(1000mg/L Junsei제)를 사용하여 실험할 때마다 묽혀서 사용하였다. 분광법에 사용한 Phenylfluorone은 0.04g을 염산 0.43m/를 함유한 에탄올 100m/에 용해시켜 사용하였으며, 전기화학적인 방법에서는 Phenylfluorone 0.02g을 과염소산 20m/를 함유한 에탄올 100m/에 용해시켜 사용하였다.

실험에 사용한 물은 1차 증류수를 Millipore Milli-Q에 통과시킨 탈 이온수를 사용하였다. 기타 시약들은 분석용 특급(A.R)을 사용하였다.

2-3. 溶媒抽出法에 의한 게르마늄의 定量^{9, 10, 12, 13}

게르마늄을 포함하는 용액을 6N 염산용액에 안정제로 Arabic gum을 첨가하고 ligand로 Phenylfluorone을 첨가하여 일정 시간 방치 후, Chloroform과 Ethanol의 3:2 혼합용매를 가하여 5분간 강하게 흔든 후 분리된 유기용매층을 석영셀에 옮겨 흡수파장 404nm에서 측정하였다.

2-4. 天然試料의 分析

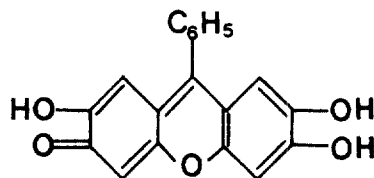
천연시료 중에 존재하는 게르마늄을 정량하기 위하여 생약재료로 쓰이는 인삼과 광천수를 시료로 택하였다.

인삼은 시중에 판매되고 있는 5년근 건삼으로, 80mesh가 되게 분쇄하고 이것을 항량이 될 때까지 건조한 후 인삼 1g을 과염소산과 증류수 1:1의 비율 (V/V)의 20m/와 함께 Tefron 수지로 된 시료 분해용기에 넣은 다음 전자기과를 약 3분간 조사하여 분해시켰다. 그리고 광천수는 시판되는 것을 바로 측정하였다.

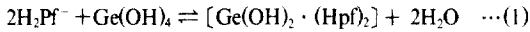
3. 結果 및 考察

3-1. Phenylfluorone과 게르마늄의 鑄物

Phenylfluorone은 Catechol의 유도체로서 그 구조는 다음과 같다.



Phenylfluorone과 게르마늄착물 형성에 따른 반응은 식 (1)과 같으며, 이때 게르마늄과 착물 형성의 비는 [2:1]이며 그 해리상수는 $(8 \pm 4) \times 10^{1-2}$ 이다.¹⁴



3-A. 전기화학적 방법을 이용한 게르마늄 분석

3-A-1. 支持電解質의 濃度變化에 따른 電流값의 變化

지금까지 게르마늄 분석의 지지 전해질로서 사용된 염산, 질산, 과염소산 등을 사용하여 전류값을 측정할 결과 0.1M 과염소산의 지지 전해질에서 게르마늄의 농

(IV)는 $-0.9\text{V}(\text{vs. Ag/AgCl})$ 부근에서 환원파를 나타내며 이때 전류값은 $2.1\mu\text{A}$ 였다. b는 Phenylfluorone의 전극반응시 나타나는 피이크로, 이때 전류값은 $-0.65\text{V}(\text{vs. Ag/AgCl})$ 이다.

게르마늄($40\mu\text{g/L}$)을 포함하는 용액 10ml와 ligand로 Phenylfluorone($3 \times 10^{-4}\%$)을 사용하여 지지 전해질로 사용된 과염소산의 농도를 0.05M~1M로 바꾸어 가며 전류값을 측정하여 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 볼 때 HClO_4 의 농도가 0.2M일 때 $0.558\mu\text{A}$ 로 제일 좋았으며 산의 농도가 증가함에 따라 전류값이 감소하는 것을 볼 수가 있으며, 또한 피이크 자체가 찌그러지는 현상과 피이크의 분해능이 좋지 않음을 볼 수 있었다. 그리고 산의 농도가 묽을 경우 Phenylfluorone과 게르마늄 착물이 침전을 형성하여 전극반응에 방해를 주는 것으로 나타났다.

도를 $10\mu\text{g/L}$ 로 하여 측정한 Linear Sweep Voltammogram을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 a는 Phenylfluorone과 게르마늄의 착물 형성시의 피이크로 Ge

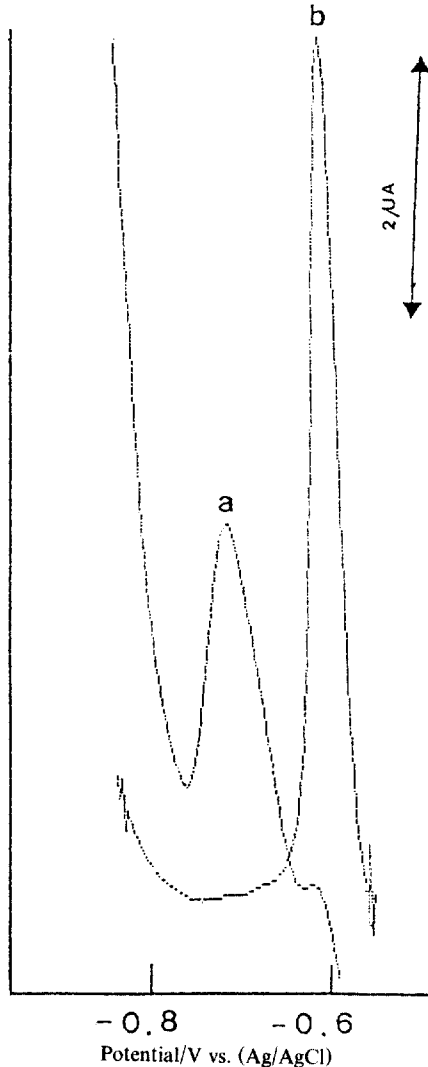


Figure 2. Linear sweep voltammetric peak current. [(a) Ge-Phenylfluorone, (b) Phenylfluorone]

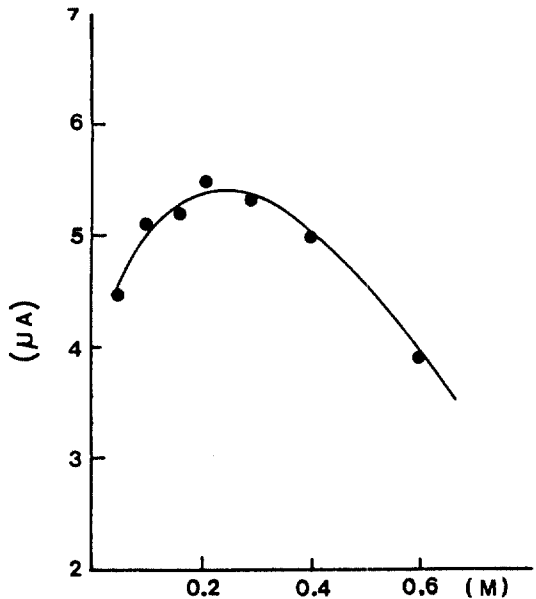


Figure 3. Linear sweep voltammetric effects of perchloric acid concentration on current. [Ge: $40\mu\text{g/L}$, Phenylfluorone: $3 \times 10^{-4}\%$, (c) DTMAB: $8 \times 10^{-4}\%$]

3-A-2. 제4암모늄염 첨가에 따른 전류값의 변화

전극의 반응성 변화를 확인, 측정하기 위하여 제4암모늄염을 첨가하고 그에 따른 피이크 전류의 변화를 보기 위하여 게르마늄($40\mu\text{g/L}$), 과염소산의 농도를

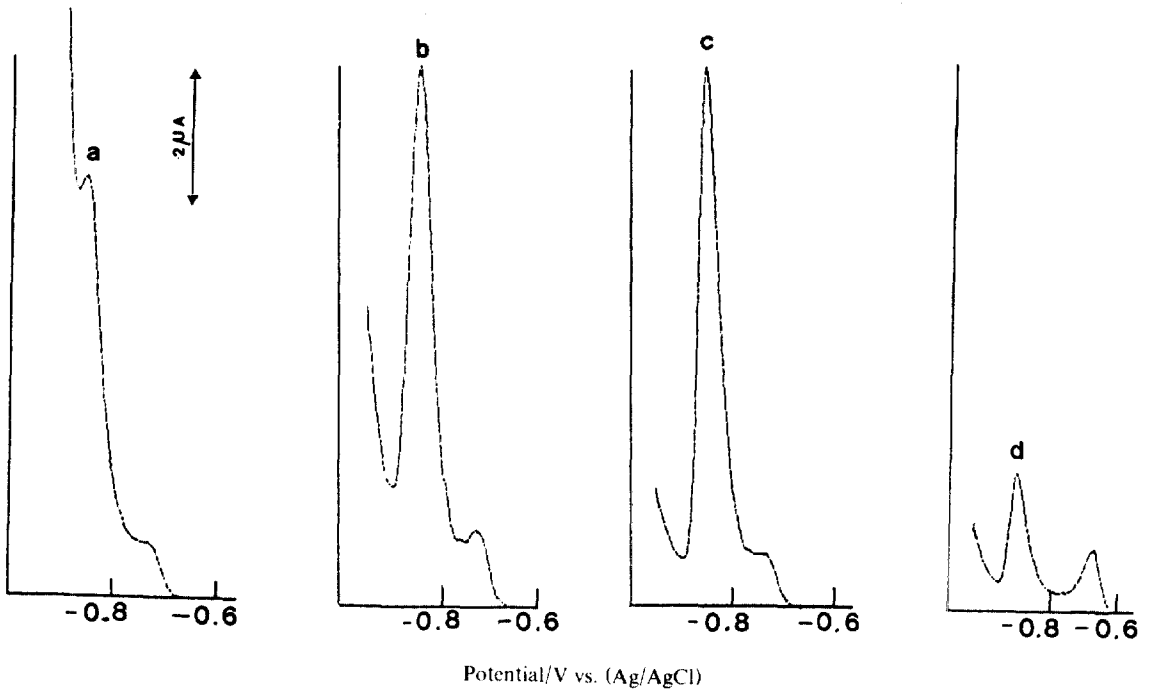


Figure 4. Effects of concentration of additives Tetraalkylammonium salt [$40\mu\text{g/L Ge(IV)}$] (a) 0.2M HClO_4 (b) $0.2\text{M HClO}_4 + 8 \times 10^{-4}\%$ Tetraethylammonium perchlorate (c) $0.2\text{M HClO}_4 + 8 \times 10^{-4}\%$ Dodecyltrimethylammonium Bromid (d) $0.2\text{M HClO}_4 + 8 \times 10^{-4}\%$ Tetramethylammonium Iodide.]

0.2M 로 일정하게 하고 Tetramethylammonium Iodide (TMAI), Tetraethylammonium Bromide(TEAB), Tetraethylammonium Perchlorate(TEAP), 그리고 Dodecyltrimethylammonium Bromide(DTMAB) 등을 각각 $8 \times 10^{-4}\%$ 씩 첨가시킨 결과를 Figure 4에 나타내었다.

이때 제4암모늄염이 첨가되면 과염소산만을 전해질로 사용할 때보다 peak에 대한 분해능이 좋으며 전류값도 $1.8\mu\text{A}$ 가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 특히 DTMAB를 첨가하면 분해능과 전류값이 증가를 하였으나 Tetramethylammonium Iodide를 첨가하면 분해능은 좋으나 전류값이 낮아지며, 또한 미반응 Phenylfluorone의 피이크도 나타남을 알수 있었다.

3-A-3. 反應時間에 따른 電流값의 變化

게르마늄과 Phenylfluorone 착물의 전극반응을 위한 최적 반응시간을 찾기 위해서 측정 전에 행해지는 purge time을 시약의 첨가 후 $200 \sim 1000\text{sec}$ 까지 바꾸어가며 전류값을 측정하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 나타난 것과 같이 purge time을 $200 \sim 600\text{sec}$ 로

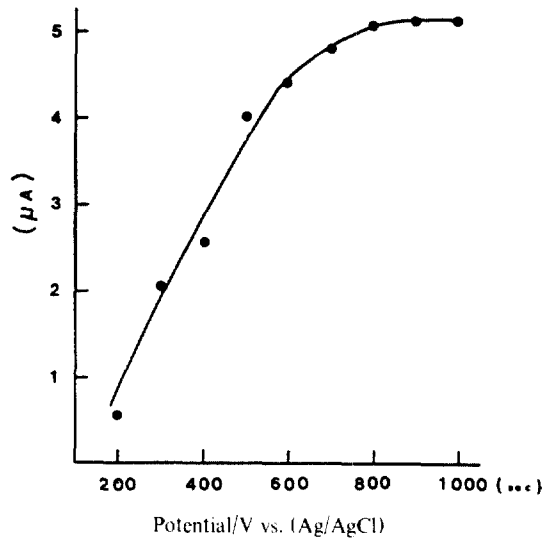


Figure 5. Effects of reaction times on current of Ge-phenylfluorone complex in 0.2M HClO_4 [Ge: $40\mu\text{g/L}$, DTMABL: $8 \times 10^{-4}\%$, Phenylfluorone: $3 \times 10^{-4}\%$]

변화시켰을 때 전류값이 거의 직선성에 가까운 증가를 보였으며 800sec 이상에서는 일정함을 보였다. 따라서 게르마늄착물이 전극반응을 할 수 있는 충분한 시간은 800sec가 필요했으며 200~600sec 사이에서는 미반응 Phenylfluorone의 전위값이 시간변화에 따라 상대적으로 줄어드는 것을 볼 수 있었다.

3-A-4. Scan rate에 따른 電流값의 變化

Scan rate가 전류값에 미치는 영향을 알아보기 위하여 게르마늄 농도를 40 μ g/L로 하고 과염소산의 농도를 0.2M, DTMAB의 농도를 8 $\times 10^{-4}$ %, E. T 30sec로 측정조건을 일정하게 하고 Scan rate를 0.1~1sec까지 변화시켜 얻은 값을 Figure 6에 나타내었다.

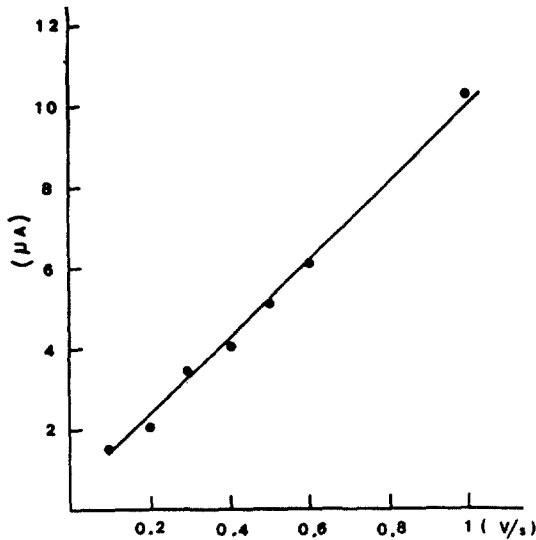


Figure 6. Effects of scan rate on current of Ge-phenylfluorone in 0.2M HClO₄ [Ge: 40 μ g/L, DTMAB: 8 $\times 10^{-4}$ %, Phenylfluorone: 3 $\times 10^{-4}$ %]

Scan rate 증가에 따른 전류값은 거의 직선성에 가깝게 증가함을 보였으나 Scan rate가 0.1sec 미만인 경우 전극반응이 나타나지 않았으며, 또한 Scan rate가 1sec 이상일 경우 피이크의 분해능이 좋지 않고 피이크가 찌그러지는 현상을 볼 수 있다.

3-A-5. 反應 溫度에 따른 電流값의 變化

일반적으로 착물은 온도의 영향을 많이 받는다. 게

르마늄과 Phenylfluorone 착물의 전극반응에서 온도에 대한 영향을 보기 위해서 전류값 측정시 반응 온도를 5~40 $^{\circ}$ C까지 변화시켜 가며 전류값을 측정한 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 보는 것과 같이 게르마늄과 Phenylfluorone 착물은 15 $^{\circ}$ C 이하의 온도에서는 전혀 반응성이 나타나지 않았으며 30 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서는 전류값이 현저히 작아지는 것을 볼 수 있었다.

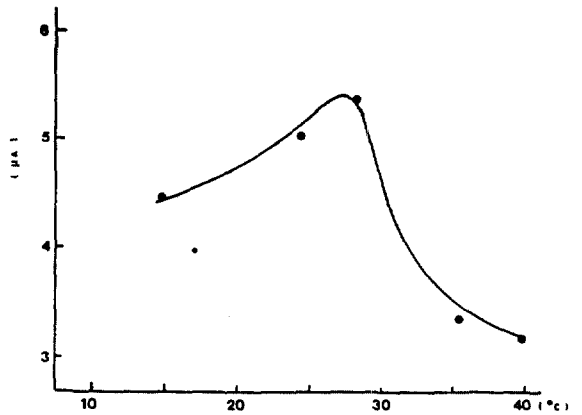


Figure 7. Effects of temperature on current of Ge-phenylfluorone in 0.2M HClO₄ [Ge: 40 μ g/L, DTMAB: 8 $\times 10^{-4}$ %, Phenylfluorone: 3 $\times 10^{-4}$ %]

따라서 위 실험 결과로 게르마늄과 Phenylfluorone착물의 전기화학적인 최적의 전극반응은 최적 반응 온도 28~29 $^{\circ}$ C에서 일어남을 알 수 있었다. 또한 전류값 측정시 온도의 변화를 최소화하기 위해서 모든 사용 시약 및 지지전해질을 1차적으로 실험 온도에서 항온 보관 후 전류값 측정시 HAAKE FE-2 항온조에 EG & G 항온 Cell을 사용하여 온도를 유지하였다.

3-A-6. Linear Sweep Voltammetry에 의한 0.2M 과염소산 支持電解質에서 Ge의 定量

지금까지 조사한 최적조건으로 설정된 0.2M 과염소산을 지지전해질로 하여 8 $\times 10^{-4}$ %의 DTMAB, E. T 30sec, scan rate 0.5V/sec에서 Linear Sweep Voltammetry에 의한 게르마늄 농도에 대한 전류값을 Figure 8에 점정선으로 나타내었다.

Figure 8에서 알 수 있듯이 게르마늄의 농도 범위가

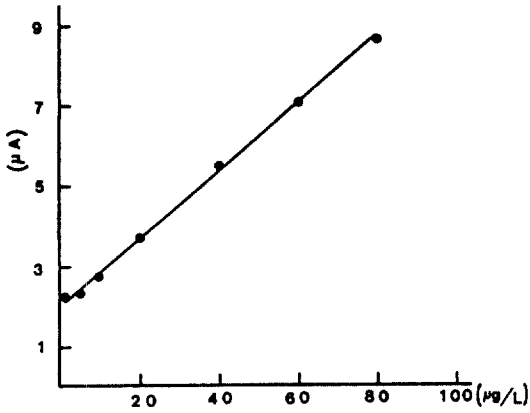


Figure 8. The calibration curve of Ge concentration [2.5-80 ($\mu\text{g/L}$)] in optimun condition by Linear Sweep Voltammetry.

2.5~80($\mu\text{g/L}$)에서 검정선이 직선을 나타내며 이때 상관계수는 0.998이고 기울기는 0.089 $\mu\text{A/ppb}$ 이다. 그리고 Linear Sweep Voltammetry로써 게르마늄 분석의 재현성을 조사하기 위해 게르마늄의 농도를 40 $\mu\text{g/L}$ 로 하고 최적조건에서 매일 한번씩 측정하여 구한 피이크 전류는 5.82, 5.79, 5.78, 5.83, 5.91 그리고 5.81(μA)이었다. 이 값의 신뢰구간 99%에서 상대표준편차는 0.042로서 재현성이 비교적 좋았다.

3-A-7. 共存 이온의 影響

Linear Sweep Voltammetry를 이용한 게르마늄 분석

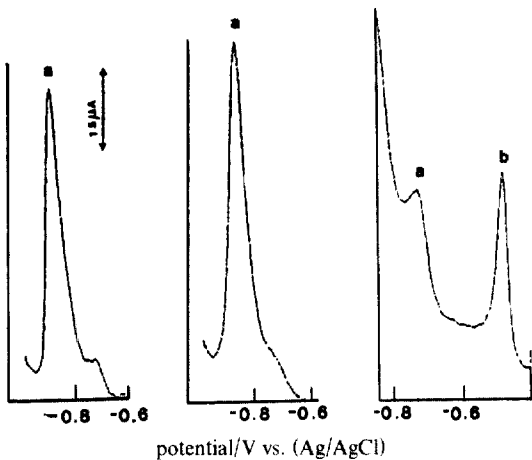


Figure 9. Linear sweep voltammograms at HMDE after 1000 sec puge time with 0.5/sec scan rate, in the solution contained 0.2M HClO₄ with addition of Mg(II) 400 $\mu\text{g/L}$, Pb(II) 400 $\mu\text{g/L}$, Ti(III) 200 $\mu\text{g/L}$ at 40 $\mu\text{g/L}$ Ge(IV)[a: Ge, b: Ti]

시 전류값에 미치는 공존이온의 영향을 조사하기 위해서 40 $\mu\text{g/L}$ 의 Ge와 400 $\mu\text{g/L}$ 의 각 금속이온이 함께 포함되어 있는 0.2M HClO₄ 용액에서 HDME를 작업전극으로 하여 전류값을 측정한 것을 Figure 9에 나타내었다. Figure 9에서 볼 수 있듯이 Mg, Pb의 경우는 Phenylfluorone과 착물을 형성하여도 위 측정 조건에서 전극반응을 하지 않으며, Ti의 경우는 -0.72V(vs Ag/AgCl) 부근에서 피이크가 나타났다. 따라서 일반 metal과 Phenylfluorone과의 착물은 전극반응은 잘 일으키지 않으며, Ti(III)과 같이 착물 형성을 잘 하는 경우에도 피이크 전위값이 차이가 남으로써 측정에 방해가 되지 않았다.

3-B. 分光光度法을 이용한 게르마늄 분석

게르마늄과 Phenylfluorone 착물을 분광광도법을 이용한 분석을 하기 위하여 먼저 일반적인 금속과 Phenylfluorone 착물의 흡광도를 측정하여 Figure 10에 나타내었다. Figure 10에서 착물 Sb는 545nm, Ti는 520nm, 그리고 Sn은 뚜렷한 피이크 없이 500nm 부근에서 최고의 흡수파장을 나타내었다. 또한 게르마늄과 Phenylfluorone 착물에서 Ge 농도 변화에 따른 흡광도 변화를 Fig-

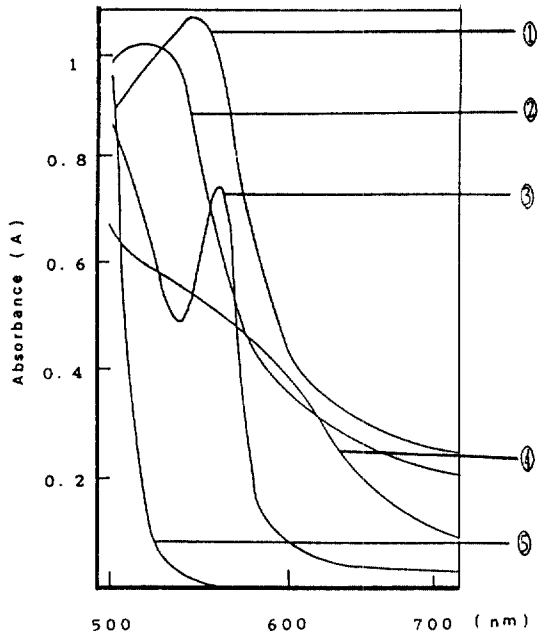


Figure 10. Absorption spectra of metal-Phenylfluorone complexes. [①: Sb, ②: Ti, ③: Mo, ④: Sn, ⑤: Phenylfluorone]

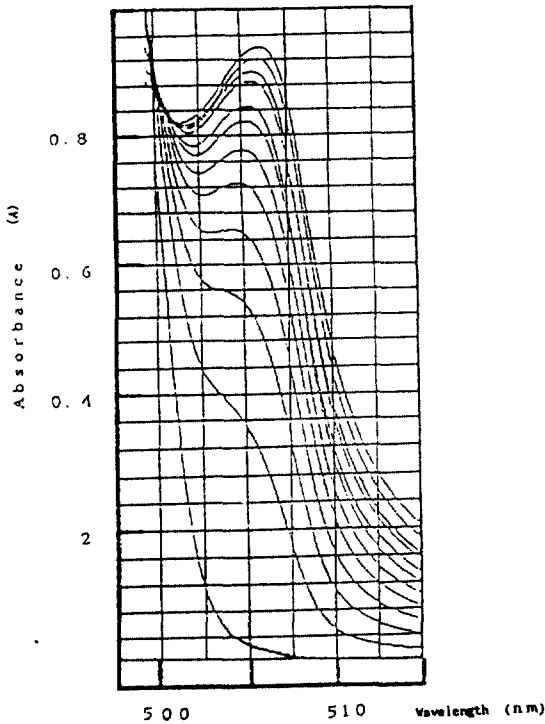


Figure 11. Absorption spectra of Ge-phenylfluorone.

ure 11에 나타내었다. 이때 게르마늄과 Phenylfluorone의 최고 흡수 파장은 505nm이었으며, Ge의 농도가 증가함에 따라 장파장쪽으로 shift하는 것을 볼 수가 있었다. 이것은 Phenylfluorone 자체가 450nm 부근에서 최대흡수 파장을 갖고 있음으로써 전체 흡광도의 파장변화가 나타나는 것으로 생각된다.

3-B-1. 抽出 溶媒에 따른 影響

Phenylfluorone($4 \times 10^{-3}\%$)를 포함한 게르마늄($50\mu\text{g/L}$) 용액 3ml에 Phenylfluorone과 게르마늄 착물의 안정성을 높이기 위해 안정제로서 polyvinyl alcohol(P.V.A)과 Arabic gum을 각각 $2 \times 10^{-3}\%$ 되게 각각 첨가하여 추출 용매를 바꾸어 가면서 추출한 용액의 흡광도의 변화를 Table 1에 나타내었다. 이 결과 CHCl_3 와 EtOH의 혼합용액[3:2]에서 Arabic gum을 안정제로 사용하였을 때 최고의 흡광도가 나타남을 알 수가 있다.

그리고 추출용매로 EtOH를 혼합하여 사용함으로써 게르마늄과 Phenylfluorone의 착물이 CCl_4 , CHCl_3 의

Table 1. Effects of extraction solvent on absorbance.

Extraction Solvent	Absorbance (A)	
	Arabic gum	Polyvinyl alcohol
CHCl_3	0.330	0.332
CCl_4	0.324	0.354
CHCl_3 3:1 EtOH	0.353	0.368
CHCl_3 3:2 EtOH	0.429	0.375
CCl_4 4:1 EtOH	0.332	0.389
CCl_4 3:2 EtOH	0.384	0.413

단일 유기용매를 사용했을 경우 혼침되는 것을 방지하여 추출 후 조작의 번거로움을 제거하였다. 이때 추출 용매의 pH는 단일 유기용매로 추출한 경우 pH가 6~7 사이이며 EtOH와 혼합용매를 사용할 경우 pH는 1 이하의 강산성을 나타내었다.

3-B-2. 각종 제4암모늄염의 첨가에 따른 흡광도의 영향

염산 산성 용액에서 게르마늄($20\mu\text{g/L}$)과 Phenylfluorone($4 \times 10^{-3}\%$), Arabic Gum($2 \times 10^{-3}\%$)을 일정 농도로 유지하고 제4암모늄염을 TMAI, TEAB, TEAP, 그리고 DTMAB 등을 바꾸어 가며 유기용매로 추출한 후 흡광도를 측정된 결과를 Table 2와 같이 나타내었다.

Table 2에서 볼 때 Dodecyltrimethylammonium Bromide를 첨가하여 혼합유기용매 [CHCl_3 와 EtOH(3:2)]로 추출하였을 때 최고의 흡광도가 나타났다.

Table 2. Effects of Tetraalkylammonium salts on absorbance.

Tetraalkylammonium salts	Absorbance(A)
Tetramethylammonium Iodide	0.480
Tetraethylammonium Bromide	0.448
Tetraethylammonium Perchlorate	0.393
Dodecyltrimethylammonium Bromide	0.562

3-B-3. 分光光度法을 이용한 게르마늄의 定量

지금까지 실험으로 최적조건으로 설정된 6N 염산, Phenylfluorone($4 \times 10^{-3}\%$), Arabic Gum($2 \times 10^{-3}\%$), Dodecyltrimethylammonium Bromide ($2 \times 10^{-4}\%$)에

게르마늄의 농도를 비꾸어 가며 혼합 유기용매 [CHCl₃ : EtOH(3:2)]로 추출한 후 흡광도를 측정하고 결과를 Table 3, Figure 12에 나타내었다. 또한 이때 게르마늄의 정량 범위는 10~300($\mu\text{g/L}$)이었다. 이때 상관 계수는 0.994였고, 기울기는 3.2×10^{-3} 이었다.

Table 3. Effects of Ge concentration optimum condition on absorbance.

Germanium conc. ($\mu\text{g/L}$)	Absorbance(A)
blank	0.449
10.00	0.785
20.00	0.791
30.00	0.889
50.00	0.916
100.00	1.158
200.00	1.426
300.00	1.712

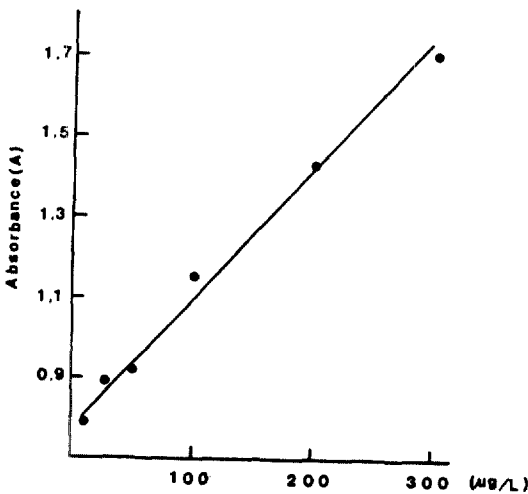


Fig. 12. The calibration curve of germanium concentration [10-300($\mu\text{g/L}$)] in optimum condition by UV-VIS Spectrophotometry

3.2. 電氣化學的 方法과 分光光度法을 이용한 定量의 比較 및 天然試料에서의 Ge分析의 結果

지금까지의 Fluorone 유도체를 이용한 게르마늄 분석에는 분광광도법을 사용해왔으며 최근 극미량의 범

위에서 전기화학적 방법 중의 하나인 Polarography를 이용하여 Catechol, Pyrogallol 등을 ligand로 사용한 연구들이 있다.¹⁵ 그러나 Catechol, Pyrogallol 등은 검량범위가 좁으므로 극미량 범위에만 적용시켜야 한다는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 실험에서는 Catechol의 유도체인 Phenylfluorone을 사용하여 분광광도법에서 널리 사용되어지고 있는 방법과 전기화학적 분석방법을 이용한 분석법을 비교하면 다음과 같다.

1 게르마늄을 분석하기 위하여 분광광도법과 가장 인접한 실험조건인 강산성 중에서의 전기화학적 분석방법을 택하고 이 방법으로 최적의 분석조건으로서 게르마늄을 정량하였다. 지지 전해질로서 0.2M 과염소산을 사용하였으며 게르마늄의 농도를 2.5~80($\mu\text{g/L}$) 범위에서 측정된 Linear Sweep voltammogram을 Figure 8에 나타내었다. Figure 8에서 알 수 있는 것처럼 게르마늄의 농도가 2.5~80($\mu\text{g/L}$) 범위에서 검량선이 직선성을 보였다.

2 분광광도법을 이용한 게르마늄을 정량하기 위해서는 용매추출과 착물형성의 과정을 거쳐야 하며 실험과정 중에서 용매추출의 과정과 실험의 정확성이 결정되어지므로 실험의 숙달된 기술이 필요하게 된다. 그러므로 이 방법을 이용할 경우 전기화학적 방법보다 실험의 처리과정이 번거러워지며 실험 조작 및 숙달 등에 따른 오차가 발생할 가능성이 높아진다. 지금까지의 실험결과를 요약하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4. The difference of spectrophotometry and electroanalysis in germanium analysis.

	Electroanalysis	Spectrophotometry
Determination range	2.5-80($\mu\text{g/L}$)	10-300($\mu\text{g/L}$)
Extraction process	NONE	NEED
Solution	0.05M HClO ₄	6N HCl
Experimental error	SMALL	LARGE
Effect of coexistent ion	SMALL	LARGE
Natural	Mineral water	210($\mu\text{g/L}$)
Sample	Ginseng	270($\mu\text{g/L}$)
		221($\mu\text{g/L}$)
		278($\mu\text{g/L}$)

4. 결 론

지금까지는 Phenylfluorone을 이용한 게르마늄의 분

석에 있어 분광광도법을 이용해왔으나 Linear Sweep Voltammetry를 이용한 전기화학적 분석방법에 적용시켜 2.5~80 μ g/L의 정량 범위를 가지는 분석방법이 성공하였다. 그리고 동일 ligand인 Phenylfluorone을 사용하여 분광광도법과 전기화학적 분석방법의 결과를 상호 비교하여 장·단점을 비교할 수 있었다. 따라서 분광광도법에만 이용하여 왔던 다른 Fluorone 유도체들을 전기화학적 방법의 적용 가능성을 예측할 수 있음으로써 게르마늄 분석의 폭을 넓힐 수 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. 柳炳昊 “癌을 일으키는 食品, 豫防하는 食品”, 慶星大學 學校 出版部, p284-286.
2. R. K. Skogerbae and A. P. Bejmuk, *Anal. Chim. Acta.*, **94**, 297(1977).
3. Y. Min, S. Shimomura and N. Ota, “Determination of germanium in different media by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization”, *Anal. Chim. Acta.*, **109**, 253(1979).
4. Amelin, B. G.; Chernova, T. K.(N. G. Chernyshevskii Saratov State Univ., Saratov, USSR), *Zh. Anal. Khim.*, **39**(8), 1436-9(1984).
5. Nazarenko, V. A.; Antonovich, V. P.; Chukhrui, Yu. P.; Veshchikova, N. A.; Novoselova, M. M. (Fiz-Khim. Inst., Odessa, USSR), *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B : Geol., Khim. Biol. Nauki*, (3), 45-8 (1985).
6. Nazarenko, A. Yu.(T. G. Shevchenko Kiev State Univ., Kiev, USSR), *Zh. Anal. Khim.*, **40**(5), 828-33(1985).
7. Xi, Ganging; Liang, Dexiu (Hainaw Univ., Peop. China), *Fenxi Huaxue*, **14**(4), 284-5, 319(1986).
8. Tobia, S. K.; El-shahat, M. F.; Saad, E. A. (Fac. Sci., Ain Shams Univ., Cairo, Egypt), *J. Fac. Sci., Riyad Univ.*, **10**, 147-57(1979).
9. 林海, “Studies on extraction with isobutyl methyl keton and its use for the determination of metal ions. I. Extraction on iron, antimony, tin, arsenic, selenium and germanium for acid solution.” *日化. Pure Chemistry section*, **79**, 1513-1520(1985).
10. 木中川, “Studies of ion-exchange extraction with high molecular weight amines. 5. Extraction of germanium, tin and lead from hydrochloric acid solution” *日化. Pure Chemical section*, **81**, 1255-1258(1960).
11. M. Yanagisawa, M. Suzuki and T. Takenchi, “Determination of germanium in synthetic fibres by solvent extraction and atomic-absorption spectrophotometry.” *Anal. Chem. Acta.*, **46**, 152-154(1969).
12. P. V. Dhond and S. M. Khopkar, “Solvent extraction of Ge(IV) with mesityl oxide.” *Anal. Chim. Acta.*, **59**, 161-164(1972).
13. A. Hillebrant and J. Hoste, “Spectrophotometric determination of germanium with phenylfluorone after benzyl alcohol extraction.” *Anal. Chem. Acta.*, **18**, 569-574 (1958).
14. 李吉相, “有機킬레이트 試藥論”, 東明社, 145-147.
15. 崔遠馨, 李鎮植, 李鍾武, “Anodic Stripping Voltammetry에 의한 極微量 Ge의 分析”, *分析科學* **4** (1), 18-24(1991).