

Anodic Stripping Polarography에 의한 극미량 게르마늄의 분석(II)

최원형[†] · 이종무^{*}

경성대학교 이과대학 화학과, 부산공업대학 도장공학과^{*}

(1992. 1. 10 접수)

Determination of Trace Germanium by Anodic Stripping Polarography

Won-Hyung Choi[†], Jong-Moo Lee^{*}

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

^{*}Department of Paint and Coating Engineering, Pusan National University of Technology, Pusan 608-739, Korea

(Received Jan 10, 1992)

요 약. Catechol의 유도체인 3, 4-dihydroxybenzoic acid, 3, 4-dihydroxybenzaldehyde, 그리고 adrenaline을 사용하여 게르마늄과 착물을 형성시킨 후 Anodic Stripping Polarography로 정량한 후, 천연물 중의 게르마늄 정량에 적용시켜 분석한 결과 인삼에서 300 $\mu\text{g/L}$, 광천수에서 210 $\mu\text{g/L}$ 를 검출할 수 있었다.

ABSTRACT. Germanium(IV) was determined in perchloric acid supporting electrolyte solution containing catechol derivatives 3,4-dihydroxy benzoic acid, 3,4-dihydroxy benzaldehyde, adrenaline by hanging mercury electrode(HMDE) of anodic stripping polarography. And then to apply this experimental method for determination of germanium(IV) in natural samples. Germanium(IV) was determined 300 $\mu\text{g/L}$ in ginseng and 210 $\mu\text{g/L}$ in mineral water.

Key Words : Germanium, anodic stripping polarography

1. 서 론

지구상에 극히 적은 양 존재하는 게르마늄은 반도체 재료 등, 공업제품과 생체내에서의 작용, 특히 난치병에 대한 화학 치료제¹의 주요 성분으로 관심이 매우 높아지고 있다.

이와 같이 미량으로서 많은 기능을 발휘하고 있는 게르마늄은 자연에 극미량만 존재하므로 이 원소의 극미량 범위에 대한 분석방법 개선의 필요성이 급속하게 증가되고 있다.

지금까지 게르마늄의 분석은 6, 7-Dihydroxy-2, 4-diphenyl benzopyranol 등을 이용하여 착물을 형성한 후 용매추출하여 원자흡광광도법으로 측정하는 방법²,

불꽃방출분광법³, 수소화물 생성에 의한 Gas Chromatography를 이용한 방법⁴, 그리고 Phenylfluorone과 착물을 만든 다음 UV-VIS 분광광도법 등을 이용하여 왔으나 이들 방법은 검출한계가 만족하지 못하며 사용 기기에 따라 matrix 영향이 크고 재현성이 나쁜 것 등이 단점으로 지적되고 있다.

전기화학적 분석방법으로는 Z. Kublic⁵ 등이 Cyclic Voltammetry에 의하여 환원반응에 따른 복잡한 반응 기구를 규명함으로써 게르마늄의 전기화학적 분석방법은 많은 발전을 하게 되었다.

최근 비수용성용매에서 TEAP(Tetraethylammonium Perchlorate)와 TMAC(Tetramethylammonium Chlor-

ide)를 지지전해질로서 게르마늄을 분석한 방법⁶과 산성지지전해질에서 Pyrogallol과 착물을 형성시킨 다음 게르마늄을 분석한 방법⁷ 등이 있으나 이들 방법은 복잡한 실험조건과 처리과정으로 극미량 분석에는 적합하지 않은 단점을 가지고 있다. 또한 종래에 작업전극으로 사용하였던 Hanging Mercury Drop Electrode(HMDE)로 Anodic Stripping Voltammetry(ASV)에 의한 게르마늄의 분석은 Differential Pulse Polarography(DPP)와 달리 수은에 대한 게르마늄의 용해도가 낮기 때문에 분석이 불가능한 것으로 알려져 왔다.⁸

1991년 본인 등은 HMDE를 작업전극으로 하여 Perchloric acid를 지지전해질로 하여 게르마늄과 Catechol과 착물을 형성시킨 다음 DPASV법으로서 3 μ g/L까지 검출할 수 있는 최적의 분석조건을 찾아낼 수 있었다.⁹

본 실험에서는 앞서 행한 연구의 계속으로 Catechol의 유도체인 3, 4-Dihydroxy benzoic acid, Adrenaline, 그리고 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde를 이용하여 게르마늄과 착물의 형성, 반응조건, 검출조건, 정량범위를 조사하여 게르마늄의 전기화학적 분석에 이용되는 착물을 다양화하고 천연시료 중의 게르마늄 분석에 직접 적용함으로써 게르마늄을 함유한 자연식품 및 건강식품, 화학치료제 등의 약리적인 연구에 기여하고자 한다.

2. 실험방법

1. 장 치

Anodic Stripping Polarography 장치로는 Model 273A Potentiostat/Galvanostat(E. G. & G. Princeton Applied Research Co., Model 270 Electrochemical Analysis Software)를 이용하여 측정 및 계산을 하였으며, 이 장치에 PAR Model 303-A Static Mercury Drop Electrode(SMSE), PAR Model 305 Magnetic stirrer를 연결하여 사용하였다.

본 실험에 사용한 기준전극은 Porous vycor tip(Corning Glass Co. No GO10-0)을 분리막으로 하여 Ag/AgCl 전극에 부착시킨 것으로, 이 전극의 오염을 방지하기 위하여 분리막과 Ag/AgCl 전극 사이에 3M의 KCl 용액을 넣었다. 그리고 작업전극으로는 Hanging Mercury Drop Electrode를 사용하였으며 이때 Drop size는 Medium으로 하고 보조전극으로는 백금선(지름:0.5mm, 길이:5.4cm)를 썼으며, 전해질용액의 지

향에 의한 Ohmic drop(iR)을 보상할 수 있도록 삼전극 방식을 채택하였다.

Anodic Stripping Polarography의 전해용기로는 10ml 들이(PAR G 0057)를 사용하였으며, 이때 용기로부터의 흡착 및 탈착을 방지하기 위하여 유해금속 측정용 질산과 황산을 같은 양의 부피 비율로 섞은 용액 속에 2시간 정도 끓여 불순물을 용출시키고 탈이온시킨 증류수로 끓여 세척하여 사용하였다.

2. 시 약

과염소산은 유해금속측정용 시약(Junsei제)을 사용하였으며 Germanium 표준용액은 원자흡광분석용 표준시약(1000mg/L, Junsei제)을 실험할 때마다 묽혀서 사용하였다. 실험에 사용한 물은 Millipore Milli-Q를 통과시킨 탈이온수를 사용하였다. 또한 수은은 지방질, 먼지 등의 제거단체인 여과과정과 염기성 금속을 제거하기 위한 산화과정, 그리고 25~30mmHg의 압력으로 진공증류과정을 거쳐 사용하였다. 그리고 본 실험에 사용한 기타 시약들은 특급품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

용존산소를 제거하기 위하여 사용한 질소가스는 고순도(99.95%)를 Ammonium metavanadate의 염산용액과 아연-수은-아말감이 채워진 세척병을 통과시킨 다음, 측정에 이용되는 지지전해질과 같은 용액을 넣은 세척병을 통과시켰다.

3. 천연시료의 전처리

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

인삼은 5년근 건삼으로 시중에 판매되는 것을 80mesh로 분쇄하고 다시 항량이 될 때까지 건조된 인삼 1g을 5N 과염소산 20ml와 함께 Teflon 수지로 된 시료분해용기에 넣은 다음 2450 MHz의 전자파를 3분간 조사하여 분해시켰다. 분해된 시료 1ml를 전해용기에 옮겨서 측정하였다. 그리고 광천수는 시판되는 것을 과염소산을 첨가하여 바로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 지지전해질의 선택과 농도

게르마늄의 전극반응이 일어나는 전극전위범위내에서 병발반응이나 부반응이 일어나지 않는 지지전해질의 선택이 분석조건에서 필수적이며, 이와 같은 조건

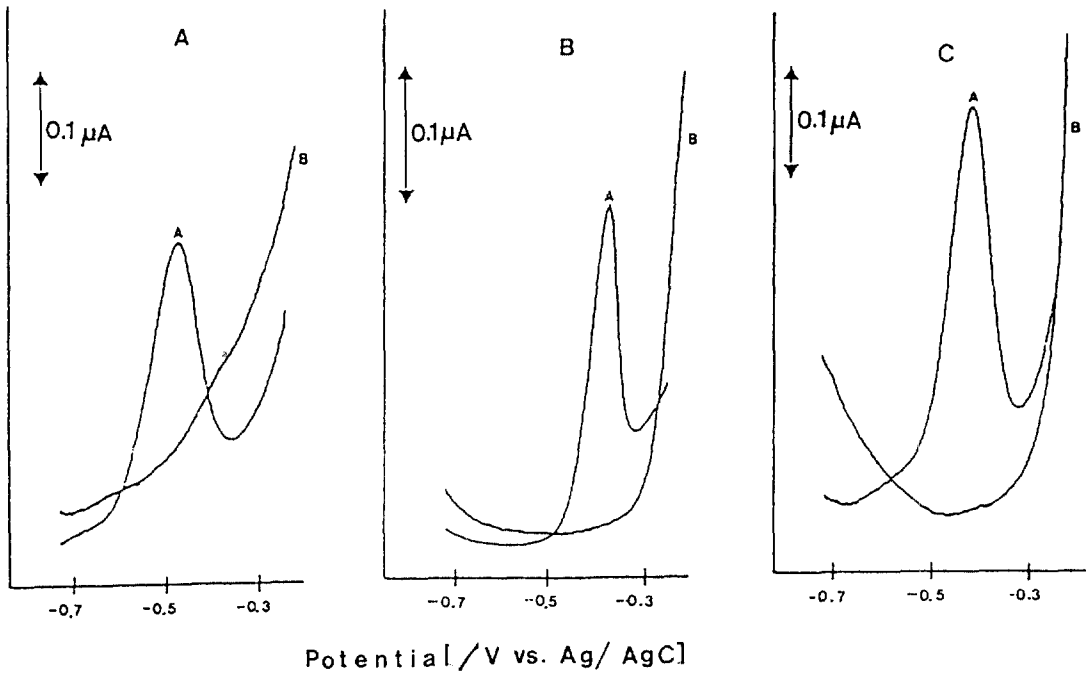


Figure 1 Electrochemical reactivity of Ge-complex [Ge 1mg/L, HClO₄ 1M, Scan rate 10mV] a) 1.5% 3, 4-dihydroxy benzoic acid b) 0.5% Adrenaline c) 0.5% 3, 4-dihydroxy benzaldehyde.

을 만족시키는 지지 전해질은 한계 전류값을 극소화 시킴으로써 확산전류의 비율을 증가시키며 균일한 표면 반응이 일어나게 해야 한다.

일반적으로 과염소산은 금속과 착체를 만들기 어려운 ClO₄⁻ 이온을 사용하여 결합계수를 일정하게 한다. 전극반응에서는 강산성의 지지 전해질을 사용하여 Ge(IV)와 같은 금속 이온의 음극파는 높은 과전압 때문에 지지 전해질의 방전전위보다 오른쪽에 나타나지 않았으며, Ge(IV)의 음극파는 ligand의 촉매작용이 있을 수 있는 매질 속에서만 나타나기 때문에 Ge(IV)분석에 과염소산을 지지 전해질로서 선택하여 3종의 Catechol 유도체(3, 4-Dihydroxy benzoic acid, Adrenaline, 그리고 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde)를 ligand로 하여 Polarography로 측정하고 Figure 1에, 그리고 지지 전해질의 농도변화에 따른 피크 전위와 피크 전류에 미치는 영향을 조사하기 위하여 과염소산의 농도를 변화시켜 가면서 3종의 catechol hydroxy 유도체 0.5% 용액에 의하여 형성된 게르마늄의 complex에 대하여 ASV를 측정 한 결과는 Figure 2에 나타내었다. 지지 전해질의

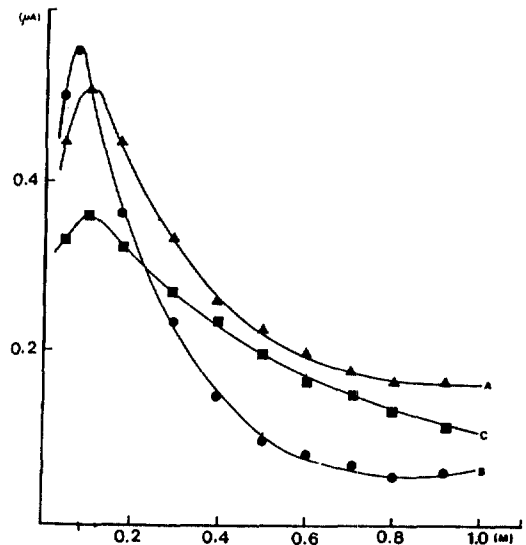


Figure 2 The effects of supporting electrolyte concentration [Ge 1mg/L, HClO₄ 1M, Scan rate 10mV] a) 0.5% 3,4-dihydroxy benzoic acid b) 0.5% Adrenaline c) 0.5% 3,4-dihydroxy benzaldehyde.

농도와 ligand 농도의 영향은 3, 4-Dihydroxy benzoic acid에 대하여 0.1M. Adrenaline은 0.07M, 그리고 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde는 0.1M일 때 가장 좋은 피이크를 얻을 수 있었다. 각 ligand에 대한 최적 농도 이하에서는 지지전해질의 농도가 증가할수록 촉매 환원 속도가 급격하게 증가됨을 알았다. 또한 O. D. Ruvinski¹⁰ 등의 이론에 의하면 Ge(IV)과 사용된 3종의 ligand(II) 전하의 합이 +2가 된다. 전극반응에서 지지 전해질의 농도가 증가할 때 한계전류는 극소화되므로 측정된 전류는 전부 확산지배전류라고 할 수 있으므로 위의 농도가 오차를 줄일 수 있는 최적 농도라고 할 수 있다.

또한 Figure 1, 2에서 나타냈듯이 과염소산 지지전해질의 농도가 위의 값보다 클 때는 피이크 전위가 양전위쪽으로 이동되었으며, 이것은 산성이 강해지면 전극반응에 수소이온이 관여하여 생기는 현상으로 생각된다.¹¹

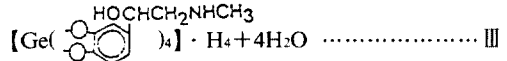
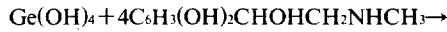
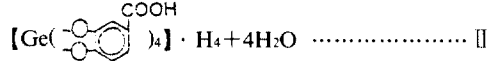
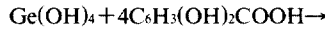
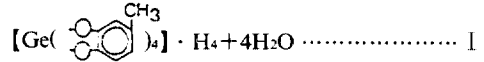
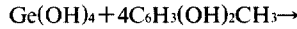
2. Ligand의 첨가량에 따른 변화

DME를 작업전극으로 한 Differential Pulse Polarography(DPP)로서는 게르마늄 분석이 가능하나 HMDE를 이용한 게르마늄의 분석은 수은에 대한 게르마늄의 용해도가 $1 \times 10^{-6}\%$ 로 매우 낮기 때문에 불가능한 것으로 알려져 왔다.⁸ 따라서 HMDE를 작업전극으로 게르마늄을 분석하기 위하여 게르마늄-착물의 ligand로 Catechol의 유도체인 3, 4-Dihydroxy benzoic acid, Adrenaline, 그리고 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde로 게르마늄을 착물로 형성시킨 후 분석하였다.

일반적으로 무기금속의 분석에서 ligand를 사용하면 금속이온의 환원파가 양전위쪽으로 편중되었다. 이것은 금속이온이 아닌 complex가 환원되기 때문이다. 그리고 전극반응에서 ligand가 동반되면 electron bridge라 부르는 촉매효과에 기인하여 촉매파를 얻을 수 있는데, 이것은 complex 형성에 사용된 ligand가 흡착되었을 때 inner coordination sphere가 남아 있는 용매분자의 불안정성 때문에 complex의 방전이 용이해지는 것이다.

본 실험에서 게르마늄과 착물을 형성시키기 위하여 ligand로 사용한 3, 4-Dihydroxy benzoic acid, Adrenaline, 그리고 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde는 Catechol의 유도체로서 ortho 위치에 각 2개의 -OH기를 가지고 있으므로 금속이온과 킬레이트환을 쉽게 형성한다.

게르마늄과 3, 4-Dihydroxy benzoic acid, Adrenaline, 그리고 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde의 반응은 다음과 같다.



I ; 3, 4-dihydroxy benzaldehyde

II ; 3, 4-dihydroxy benzoic acid

III ; Adrenaline

게르마늄과 각 ligand 농도 변화에 따른 피이크 전류값의 변화를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. 이때 게르마늄의 농도는 1ppm이고 scan rate는 0.1V/sec였다.

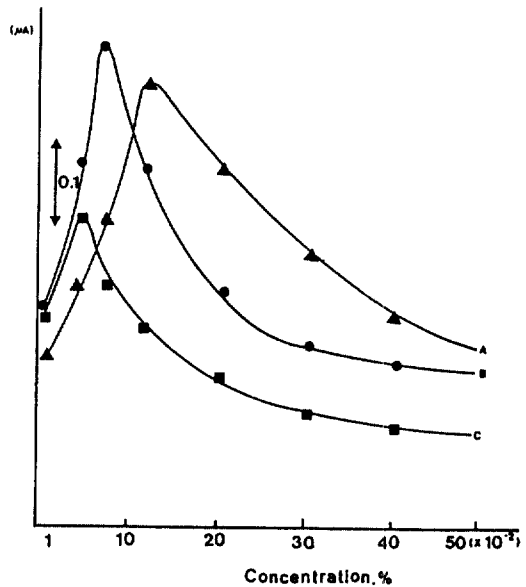


Figure 3 The effects of ligand concentration [Ge 1mg/L, HClO₄ 1M, Scan rate 10mV] a) 0.1M HClO₄ 3, 4 dihydroxy benzoic acid b) 0.07M HClO₄ Adrenaline c) 0.1M HClO₄ 3,4-dihydroxy benzaldehyde.

각 ligand의 농도를 $1 \sim 50 \times 10^{-2}\%$ 까지 첨가했을 때 3,4-Dihydroxy benzoic acid는 0.1%, Adrenaline의 경우 0.07%, 그리고 3,4-Dihydroxy benzaldehyde $5 \times 10^{-2}\%$ 일 때 최고의 피이크 전류값을 나타내었으며, ligand 농도가 그 이상일 때 피이크 전류값은 오히려 감소하였다.

게르마늄과 complex를 형성하는 위 3종류의 ligand 모두 안정한 착염을 형성하지만 약간의 안정성 차이 때문에 최적 농도에는 약간의 차이가 발생한다.

본 실험에서는 시약의 산화성, 광반응성 때문에 매일 실험 때마다 농도별 시약을 조제하여 사용하였으며, 특히 Adrenaline의 경우 산화를 방지하기 위하여 고순도질소 분위기의 상태로 packing하여 냉장보관하면서 실험하였다.

3. Equilibrium time의 영향

3, 4-Dihydroxy benzoic acid, Adrenaline, 그리고 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde를 ligand로 사용하여 게르마

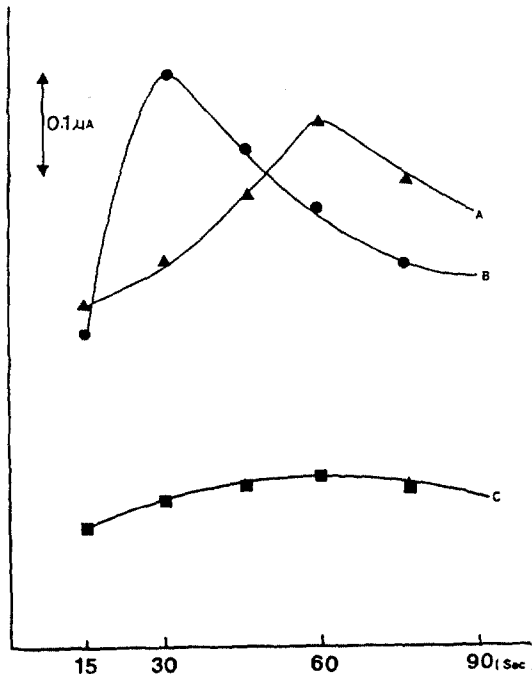


Figure 4 The effects of equilibrium time. a) 0.1M HClO₄, 0.1% 3, 4-dihydroxy benzoic acid, b) 0.07M HClO₄, 0.07% Adrenaline, c) 0.1M HClO₄, 0.1% 3, 4-dihydroxy benzaldehyde.

늄의 착물을 형성시킨 다음 분석과정에서 Equilibrium time이 미치는 영향을 조사한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에 나타난 것과 같이 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde를 ligand로 사용할 때에는 Equilibrium time의 변화에 따른 영향을 크게 받지 않으나, 3, 4-Dihydroxy benzoic acid와 Adrenaline을 ligand로 사용할 때에는 Equilibrium time에 많은 영향을 받는 것을 알 수 있으며, 특히 Adrenaline 게르마늄착물일 때에는 Equilibrium time이 길어질수록 피이크 전류값이 급격히 감소함을 볼 수 있었다.

4. 온도의 변화가 한계전류에 미치는 영향

Ligand가 한계전류에 미치는 온도의 영향으로부터 금속이온의 전해환원에 대한 촉매역할의 여부를 Figure 5에 나타난 값에서 얻을 수 있다. Ligand로 3, 4-Dihydroxy benzoic acid, 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde를 사용하여 측정된 결과는 40°C. Adrenaline은 30°C였으며 온도가 증가할수록 전류값은 감소하였다. 위의 결과로서 3, 4-Dihydroxy benzoic acid와 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde는 온도계수가 2% 이하인 1.4%와 1.0% 값을 나타내며 이것은 전극 표면에서 촉매활성현상에 의한 것이라 생각되어지며, Adrenaline은 온도계수가 음의 값을 가지면서 온도의 변화에 매우 민감한

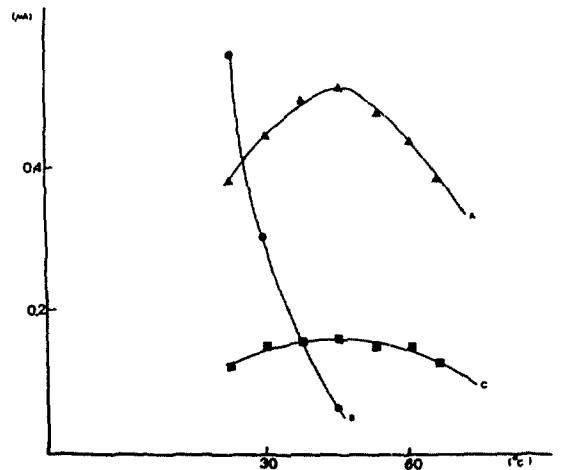


Figure 5 The effects of temperature. a) 0.1M HClO₄, 0.1% 3,4-dihydroxy benzoic acid, equilibrium time 60sec, b) 0.07M HClO₄, 0.07% Adrenaline, equilibrium time 30sec, c) 0.1M HClO₄, 0.1% 3,4-dihydroxy benzaldehyde, equilibrium time 60sec.

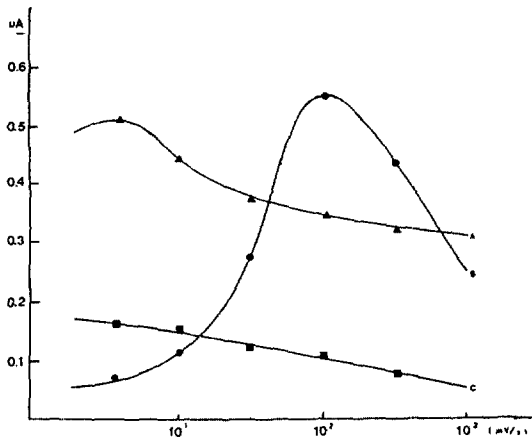


Figure 6 The effects of scan rate. a) 0.1M HClO₄, 0.1% 3, 4-dihydroxy benzoic acid, equilibrium time 60sec. b) 0.07M HClO₄, 0.07% Adrenaline, equilibrium time 30sec. c) 0.1M HClO₄, 0.1% 3, 4-dihydroxy benzaldehyde, equilibrium time 60sec.

결과를 나타내므로 가능한 저온에서의 실험수행이 효과적일 방법이 될 것이다.

5. Scan rate가 피이크 전류에 미치는 영향

Scan rate가 피이크 전류에 미치는 영향을 조사하기 위하여 석출시간을 120sec, 게르마늄의 농도를 1mg/L로 일정하게 하여 Scan rate를 10~10³mV/sec 범위로 변화시키면서 측정된 Anodic Stripping Voltammogram을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6으로부터 알 수 있는 것과 같이 3, 4-Dihydroxy benzoic acid는 5 mV/sec, 그리고 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde는 Scan rate가 2 mV/sec일 때에 최대의 전류값을 얻을 수 있었으나 Adrenaline의 경우 Scan rate를 10² mV/sec에서 최대 전류값을 얻을 수 있었다.

3, 4-Dihydroxy benzaldehyde의 경우 Scan rate의 영향을 적게 받으나 Adrenaline은 Scan rate의 변화를 크게 받는 것을 알 수 있다.

일반적으로 Scan rate가 느리면 분해능은 좋아지나, 정량의 재현성에 영향을 주고 Scan rate가 빠르면 피크의 폭이 넓어지거나 찌그러지는 현상을 볼 수 있다.

6. 수은방울의 크기가 피이크 전류에 미치는 영향

수은방울의 크기에 따른 피이크 전류의 영향을 알아보기 위하여 Ge(IV)의 농도를 1mg/L로 하여 수은방울

에 대한 영향을 알아보았다.

수은방울을 크게 하면 감도는 향상되지만, 재현성이 나빠지므로 수은방울의 크기를 medium size로 하였다. 이 때 수은방울의 무게는 2.5mg, 표면적은 1.56×10^{-2} cm²이다.¹²

일반적으로 수은방울의 크기가 커지면 피크 전류도 커지나, 수은방울의 표면이 증가하면 이에 따른 충전 전류도 증가한다. 따라서 수은방울을 너무 크게 할 수 없다.

7. 과염소산 지지전해질에서의 게르마늄의 정량

지금까지 조사한 각 ligand에 대한 최적의 분석조건에서 게르마늄을 정량하였다. 게르마늄의 농도를 2~50µg/L까지 변화시켜 가면서 측정된 농도와 피크전류와의 관계를 도시한 검정선을 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7에서 알 수 있는 것처럼 3, 4-Dihydroxy benzoic acid는 5~40µg/L, Adrenaline, 그리고 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde는 게르마늄의 농도가 5~30µg/L 범위에서 양호한 직선성의 검정선을 얻을 수

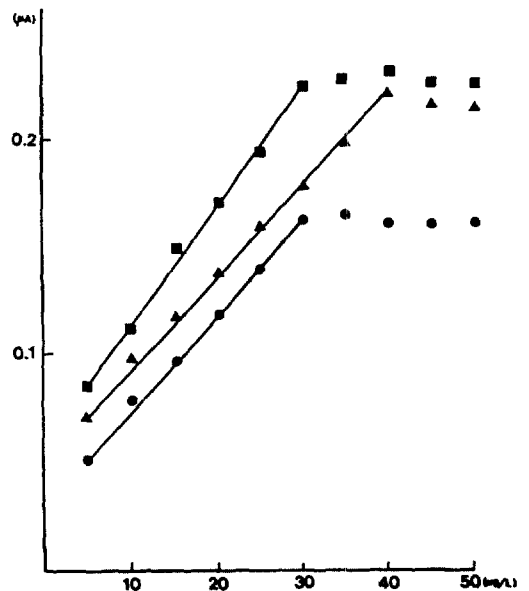


Figure 7 Calibration curves of Ge-complexes on optimum condition.

- ▲ 3, 4 dihydroxy benzoic acid
- Adrenaline
- 3, 4-dihydroxy benzaldehyde.

Table 1. Effect of coexistent ion on optimum condition.

Ligand	Unit: μA			
	Pb	Zn	Cu	Fe
3,4-dihydroxy benzoic acid	*	*	*	*
Adrenaline	*	*	0.085	*
3,4-dihydroxy benzaldehyde	0.073	*	*	*

Table 2. Determination of germanium in sample.

Sample	Unit: $\mu\text{g/L}$		
	3,4-dihydroxy benzoic acid	Adrenaline	3,4-dihydroxy bezaldehyde
인삼	300	280	285
광천수	210	190	200

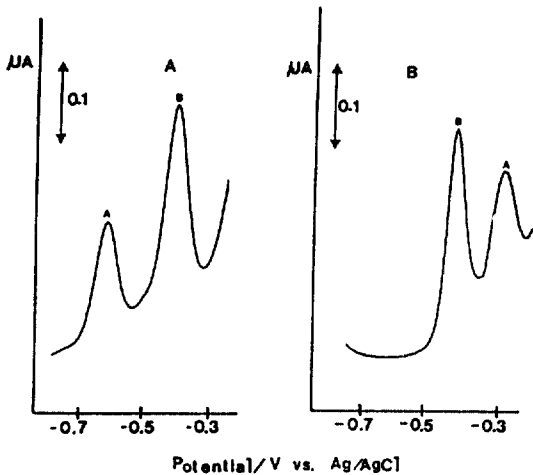


Figure 8 The effects of coexistent ion on optimum condition.

A. Adrenaline Cu:1mg/L, Ge:10 $\mu\text{g/L}$

B. 3,4-dihydroxy benzaldehyde Pb:1mg/L, Ge:10 $\mu\text{g/L}$

있다. 또한 게르마늄의 Anodic Stripping Polarography의 재현성을 조사하기 위하여 게르마늄의 농도를 5 $\mu\text{g/L}$ 로 고정하고 하루에 한번씩 7일간 반복측정한 결과는 신뢰범위 95%에서 1.10 \pm 0.05이고, 상대표준편차 65%로서 재현성이 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

8. 공존이온의 영향

게르마늄을 분석할 때 공존원소의 영향을 조사하기 위하여 게르마늄이 포함된 천연시료에 함께 존재하고 있는 것으로 알려진 Pb(II), Fe(III), Cu(II), 그리고 Zn(II)을 인위적으로 첨가한 후 측정된 결과를 Table 1에 나타내었으며, Anodic Stripping Voltammogram을 Figure 8에 나타내었다. 이때 Ge(IV)의 농도를 20 $\mu\text{g/L}$ 로 하고 각 금속이온의 농도를 1mg/L로 하여 각 ligand별로 측정된 결과 3, 4-Dihydroxy benzaldehyde는 Pb(II)와, 그리고 Adrenaline은 Cu(II)와 반응을 하지만 이들

은 게르마늄의 분석에는 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

9. 천연시료의 분석

지금까지 연구조사된 실험방법과 조건으로 천연시료인 인삼과 광천수 중에 존재하는 게르마늄을 정량하였다. 인삼은 시판되고 있는 것을 전처리하여 1ml를 취하여 전해용기로 옮겨 측정하였으며, 광천수는 시판중인 것에 과염소산을 첨가하여 바로 분석하였다. 천연시료중의 게르마늄의 분석결과는 Table. 2에 나타내었다.

5. 결 론

Ge 분석에 ligand로 사용된 Catechol과 지금까지 사용되지 않았던 그것의 유도체인 3, 4-Dihydroxy benzoic acid, 3, 4-dihydroxy benzaldehyde, 그리고 Adrenaline을 사용하여 게르마늄과 착물을 형성시켜 Anodic Stripping Voltammetry로 정량하고 이때의 분석조건을 조사하였다.

그 결과 각각 5 $\mu\text{g/L}$ 에서 40 $\mu\text{g/L}$ 까지 양호한 직선성을 얻을 수 있었다. 본인 등이 catechol을 이용한 게르마늄의 분석 결과에 비하여 정량범위를 넓힐 수 있었으며 특히 3, 4-dihydroxy benzoic acid의 경우 2 $\mu\text{g/L}$ 까지 검출이 가능하였으나 직선성에는 벗어났다.

천연물 중에 존재하는 게르마늄의 전기화학적 분석에 본 실험에 이용된 각 ligand와 각각의 조건을 사용할 경우 공존이온의 영향을 받지 않고, 인삼에서 300 $\mu\text{g/L}$, 광천수에서 210 $\mu\text{g/L}$ 를 검출할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 柳炳昊, "癌을 일으키는 食品, 豫防하는 食品"慶星大學 校 出版部, p284-286.
2. Nazarenko, V. A. and Makrinich, N. I., *Zhur. Analit. Khim.*, **25**, 719, (1970).
3. M. Thompson and B. Pahlavanpour, *Anal. Chim. Acta.*, **109**, 719, (1970).

4. R. K. Skogerbae and A. P. Bejmuk, *Anal. Chim. Acta.*, **94**, 297, (1977).
5. Z. J. Karpinski and Zenon Kublik, *J. Electroanal. Chim.* **106**, 44-59 (1980).
6. M. Thompson and B. Pahlavanpour, *Anal. Chim. Acta.*, **109**, 719, (1970).
7. Z. J. Karpinski, A. Polosak and Zenon Kublik, *Chim. Acta.*, **120**, 55, (1980).
8. V. A. Nazarenko, "Analytical of Germanium", John Wiley & Sons, New York, U. S. A. 141, (1980).
9. 崔遠馨, 李鎮植, 李鍾武, "Anodic Stripping Voltammetry에 의한 極微量 Ge의 분석", *分析科學*, **4** (1), 18-24, (1991).
10. O. E. Ruviski,etal., *J. Anal. Chem., USSR.*, **31** (3), 543-560, (1976).
11. 崔遠馨, 許虎藏, *分析科學*, **3** (1), 113-122, (1990).
12. "Basis of Voltammetry and Polarography" Application Note Section P-1, E. G. & G. Princeton Applied Research Corp., Princeton N. J.