

## Germanium(IV)-Morin 착물에 대한 네모파 양극벗김 전압전류법적 연구

孫世哲\* · 朴勇俊 · 趙模秀

한국원자력연구소

(1997. 8. 12 접수)

## Square-Wave Anodic Stripping Voltammetric Study of Germanium(IV)-Morin Complex

Se Chul Sohn\*, Yong Joon Park, and Kih Soo Joe

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-600, Korea

(Received August 12, 1997)

**요약.** Germanium(IV)-Morin 착물에 대한 네모파 양극벗김 전압전류법적 연구를 0.5 M 황산 지지전해질에서 수행하였다. Germanium(IV)-Morin 착물의 피크전위는  $-0.606\text{ V}$  vs. Ag/AgCl에서 나타났다. Germanium(IV)-Morin 착물의 피크전류 크기에 미치는 지지전해질의 황산 농도, Morin의 농도, 축적전위 및 축적시간의 의존성 등에 대하여 논의하였다. 또한, Germanium(IV)-Morin 착물의 피크전류 크기에 영향을 주는 금속 양이온들의 방해효과도 조사하였다. 이 방법을 적용하여 축적시간을 60초로 하였을 때 Germanium(IV)의 검출 한계는  $3.76 \times 10^{-7}\text{ M}$  ( $27\text{ }\mu\text{g/L}$ ) 이었으며,  $0.4\text{ mg/L}$  ( $5.5 \times 10^{-6}\text{ M}$ )의 Germanium(IV) 분석에 대한 상대표준편차 ( $n=8$ )는 3.2% 이었다.

**ABSTRACT.** Square-wave anodic stripping voltammetry was applied to the germanium(IV)-Morin complex in 0.5 M sulfuric acid as a supporting electrolyte. The peak potential appeared at  $-0.606\text{ V}$  vs. Ag/AgCl. Effects of sulfuric acid concentration, Morin concentration, accumulation potential, and accumulation time on the stripping peak current for the complex of germanium(IV)-Morin were studied. Interferences by other metal cations that affect on stripping peak current were also investigated. The detection limit was found to be  $3.76 \times 10^{-7}\text{ M}$  ( $27\text{ }\mu\text{g/L}$ ) for germanium(IV) using 60 seconds of accumulation time. The relative standard deviation ( $n=8$ ) for  $0.4\text{ mg/L}$  ( $5.5 \times 10^{-6}\text{ M}$ ) germanium(IV) was 3.2%.

### 서 론

게르마늄(Ge, Germanium)은 주로 토양이나 식물 등에 포함되어 있는 원소로 산업적 및 생체화학적으로 중요한 원소중에 하나이다. 이들 시료중에 포함된 게르마늄의 양은 대부분이 미량으로 이들의 분석에는 ICP-AES,<sup>1</sup> AAS,<sup>2</sup> UV<sup>3</sup> 등과 같은 분광학적 방법과 양극벗김 전압전류법,<sup>4</sup> 폴라로그래피<sup>5</sup> 등과 같은 전기화학적 방법들이 주로 적용되어 왔다. 그러나 이들 방법중 분광학적 방법은 분석방법이 복잡하거나 또는 분석결과의 재현성이 좋지 않으며 분석감도도 낮다는 등의 단점이 있으며, 폴라로그래피법 등은 검출한계가 비교적 높아 적용에 제한이 있다. 전기화학

적인 분석법중에서도 유기 치화제를 이용하여 금속 이온-치화제의 착물을 형성한 후 분석하는 흡착벗김 전압전류법은 이러한 문제들을 동시에 해결할 수 있는 방법으로 최근들어 많이 이용되고 있는 방법이다.<sup>6-9</sup> 이 방법은 다른 분석법에 비하여 고감도의 분석결과를 얻을 수 있으면서도 분석시간이 짧고 비용이 적게 들며 분석결과에 대한 재현성도 좋다는 장점이 있어 특히 극미량분석에 유용하게 이용되고 있다. 흡착벗김 전압전류법에 의한 미량의 게르마늄 분석에 사용된 바 있는 치화제들로는 pyrogallol,<sup>6</sup> catechol,<sup>7,8</sup> 3,4-dihydroxy-benzaldehyde<sup>9</sup> 등이 있으며, 방법적으로는 양극벗김 또는 음극벗김의 방법이 모

두 이용되고 있다. 이 방법은 적용되는 시료의 대상도 다양하여 인삼, 마늘, 점토 그리고 편마암 등과 같은 시료에 포함된 미량의 게르마늄 분석에 이용되고 있다.

Morin(2',3,4',5,7-pentahydroxyflavone)은 미량의 Indium<sup>10,11</sup>이나 Gallium<sup>12,13</sup> 등과 같은 양이온의 흡착벗김 전압전류법적 분석에 사용된 착화제로, Ge(IV)의 흡착벗김 전압전류법적 연구에 관해서는 아직 보고된 바 없다.

본 연구에서는 Ge(IV)-Morin 착물에 대한 네모파 양극벗김 전압전류법적 연구를 황산 지지전해질에서 수행하여 착물의 피크전류 크기에 미치는 착화제의 농도, 축적전위 및 축적시간의 의존성 등에 대하여 검토하였으며, 또한 다른 양이온들이 착물의 피크전류 크기에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다.

## 실 험

**기 기.** Ge(IV)-Morin 착물에 대한 네모파 양극벗김 전압전류곡선(square-wave anodic stripping voltammogram, SWASV)은 BAS 100B/W electrochemical analyzer(Bioanalytical System, USA)와 EG&G 303A(PARC, USA) static mercury drop electrode (SMDE)를 이용하여 얻었다. 전극은 적하수은전극(hanging mercury drop electrode, HMDE)을 작업전극으로 사용하였으며, 보조전극으로는 Pt-wire를 사용하고, 기준전극으로는 saturated KCl Ag/AgCl을 사용하였다.

**시 약.** 모든 실험에는 Milli-Q 장치(Millipore, USA)를 통과한 탈이온수를 사용하였다. Ge(IV) 표준용액은 ICP-AES용 1000 ppm 표준용액(SPEX, USA)을, 그 외의 금속 표준용액은 ICP-AES 또는 AAS용 1000 ppm 표준용액을 사용하였다.  $1 \times 10^{-3}$  M Morin 저장용액은 매일 일정량의 Morin(Merck)을 에탄올(Merck)에 희석하여 사용하였다. 지지전해질로는 0.5 M 황산용액을 사용하였다.

**실험방법.** 지지전해질 10 mL를 반응용기에 넣고 아르곤 기체를 10분 동안 통과시켜 용액내의 용존산소를 제거한 다음 일정량의  $1 \times 10^{-3}$  M Morin과 Ge(IV) 표준용액을 각각 가하였다. 이 용액을 400 rpm의 속도로 저어주면서  $-0.850$  V vs. Ag/AgCl의 전위에서 일정시간 동안 착물을 전극표면에 흡착시킨 다음

양의전위 방향으로 주사하여 Ge(IV)-Morin 착물에 대한 SWASV를 얻었다. 본 실험에서 SWASV의 조건은 S.W. amplitude = 25 mV, S.W. frequency = 15 Hz, step E = 4 mV, quiet time = 10 sec였으며, 실험온도는  $25.0 \pm 0.5$  °C 이었다.

## 결과 및 고찰

Fig. 1에는 지지전해질인 0.5 M 황산용액에서 얻은 Ge(IV) 및 Ge(IV)-Morin 착물에 대한 네모파 양극벗김 전압전류곡선(SWASV)을 나타냈다. Fig. 1의 A는 지지전해질인 0.5 M 황산용액에 대한 SWASV이며, B는 0.5 mg/L의 Ge(IV)이 포함된 지지전해질용액에 대한 SWASV이다. 또한, C는 0.5 mg/L의 Ge(IV)과  $1 \times 10^{-5}$  M의 Morin이 포함된 0.5 M 황산용액에서 얻은 Ge(IV)-Morin 착물에 대한 SWASV이다. B의 SWASV는 지지전해질에 대한 SWASV인 A와 동일한 형태의 전압전류곡선을 보여주고 있다. 이 결과는 0.5 M 황산 지지전해질하에서 Ge(IV)는 수은전극 표면에 비활성으로 작용한다는 것을 의미한다. 따라서 지지전해질에 Ge(IV)만이 포함된 경우에는 Ge(IV)에 대한 SWASV를 얻을 수 없음을 말해 준다. Ge(IV)가 포함된 용액에 착화제인 Morin을 가해주면 C에서와 같이  $-0.606$  V에서 Ge(IV)-Morin 착물을 대한 SWASV를 얻을 수 있다. Fig. 1의 C의 결과는 Ge(IV)-Morin 착물을 수은전극 표면에 활성인 물질로 작용함을 의미하며, 미량의 Ge(IV)를 정

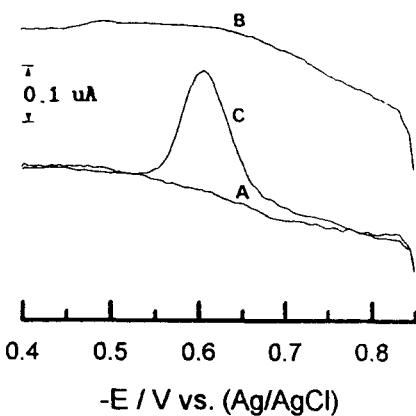


Fig. 1. Square-wave anodic stripping voltammograms of Ge(IV)-Morin complex in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [Ge(IV)] = 0(A), 0.5 mg/L(B, C); [Morin] = 0(A, B),  $1 \times 10^{-5}$  M(C);  $E_{acc} = -0.850$  V;  $t_{acc} = 60$  sec.

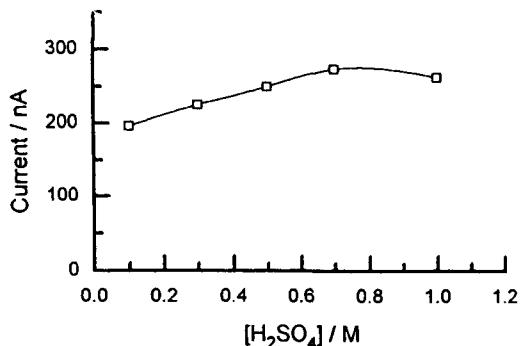


Fig. 2. Dependence of peak current on  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration.  $[\text{Ge(IV)}] = 1.0 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Morin}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $E_{acc} = -0.850 \text{ V}$ ;  $t_{acc} = 60 \text{ sec}$ .

량하는데 이 방법을 적용할 수 있음을 말해준다.

Fig. 2에는 Ge(IV)-Morin 착물에 대한 SWASV의 피크전류 크기에 미치는 지지전해질용액 중의 황산 농도 의존성을 나타냈다. Ge(IV)-Morin 착물의 피크 전류 크기는 실험농도 범위내에서 황산의 농도가 증가함에 따라 피크전류도 약간씩 증가하여 황산의 농도가 0.7 M 부근에서 피크전류가 가장 크며, 황산의 농도가 1.0 M이 되면 피크전류는 다시 감소하는 경향을 나타냈다.

Fig. 3에는 Ge(IV)-Morin 착물에 대한 SWASV의 피크전류 크기에 미치는 착화제의 농도 의존성을 나타냈다. Ge(IV)-Morin 착물의 피크전류는 Morin의 농도가  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 이 될 때까지는 Morin의 농도가 증가함에 따라 피크전류도 크게 증가함을 보여주었으나, Morin의 농도가  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  이상인 경우에서는 착화제의 농도가 증가함에 따라 피크전류는 오히려

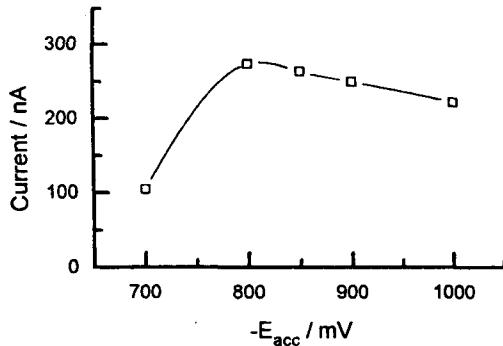


Fig. 4. Dependence of peak current on accumulation potential in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $[\text{Ge(IV)}] = 1.0 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Morin}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $t_{acc} = 60 \text{ sec}$ .

려 점차 감소됨을 보였다. 이와 같은 결과는 착화제의 농도가  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  이상이 되면 Ge(IV)-Morin 착물이 전극표면에 흡착되는 것이 용액내에 과량으로 포함되어 있는 착화제 Morin이 전극표면에 흡착되는 것에 의해서 일부 방해를 받기 때문인 것으로 생각된다.

Ge(IV)-Morin 착물의 피크전류 크기에 미치는 축적 전위(accumulation potential,  $E_{acc}$ )의 의존성은 Fig. 4에 나타냈다. 피크전류 크기는 축적전위가  $-1.000 \text{ V}$ 인 경우에서 점차 양의 축적전위로 갈수록 점차 커지는 경향을 나타내  $-0.800 \text{ V}$ 인 경우에서 가장 큰 피크전류를 보여주었으며, 축적전위가  $-0.700 \text{ V}$ 인 경우에는 피크전류는 오히려 그게 감소함을 나타냈다.

Ge(IV)-Morin 착물의 피크전류 크기에 미치는 축적시간(accumulation time,  $t_{acc}$ )의 의존성은 Fig. 5에 나타냈다. 축적시간이 길어짐에 따라 Ge(IV)-Morin

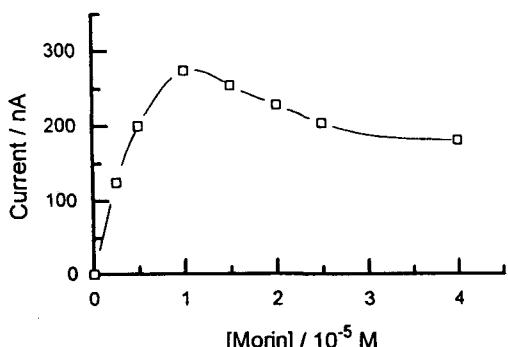


Fig. 3. Dependence of peak current on Morin concentration in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $[\text{Ge(IV)}] = 1.0 \text{ mg/L}$ ;  $E_{acc} = -0.850 \text{ V}$ ;  $t_{acc} = 60 \text{ sec}$ .

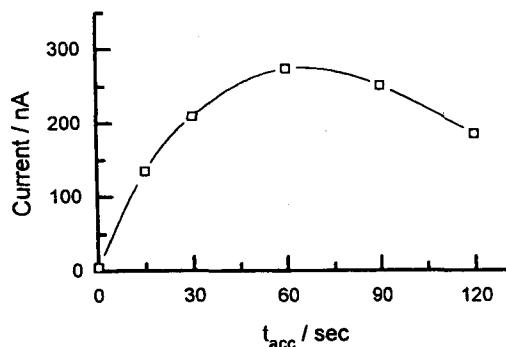


Fig. 5. Dependence of peak current on accumulation time in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $[\text{Ge(IV)}] = 1.0 \text{ mg/L}$ ;  $[\text{Morin}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $E_{acc} = -0.850 \text{ V}$ .

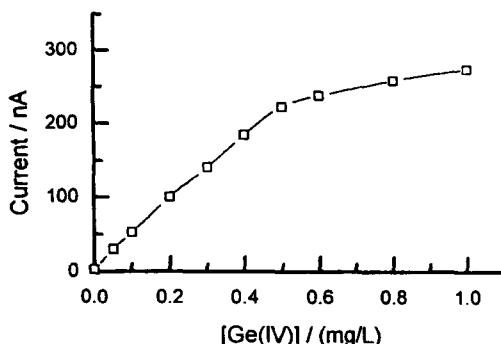


Fig. 6. Dependence of peak current on Ge(IV) concentration in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [Morin] = 1 × 10<sup>-5</sup> M; E<sub>acc</sub> = -0.850 V; t<sub>acc</sub> = 60 sec.

착물의 피크전류도 증가하는 경향을 나타내 축적시간이 60초일 때 가장 큰 피크전류를 나타냈으나, 축적시간이 60초 이상이 되면 피크전류는 오히려 감소함을 보였다. 이와같이 축적시간이 길어질수록 피크전류가 감소하는 경향을 나타내는 것도 역시 Ge(IV)-Morin 착물이외에 착화제인 Morin이 전극표면에 동시에 축적되기 때문으로 생각된다.

Fig. 6에는 Ge(IV)-Morin 착물의 피크전류 크기에 미치는 Ge(IV)의 농도 의존성을 나타냈다. Ge(IV)-Morin 착물의 피크전류 크기는 Ge(IV)의 농도가 0~1.0 mg/L인 범위에서 축적시간이 60 sec인 경우에 대하여 측정하였다. Ge(IV)의 농도가 0.5 mg/L가 될 때까지는 Ge(IV)의 농도와 피크전류사이에 좋은 직선관계를 보여주었으나, 그 이상의 농도에서는 Ge(IV)-pyrogallol의 경우<sup>6</sup>에서와 유사하게 점차 음의 편차를 나타내어 직선에서 벗어남을 보여주었다. Ge(IV)의 농도와 피크전류사이에 직선관계를 나타내는 낮은 농도범위(0.05~0.5 mg/L)내에서, 직선의 기울기는 428.5 ± 27.3 nA/(mg/L)<sup>0.5</sup>이며, 절편은 11.7 ± 8.4 nA, 직선성은 r = 0.9989 이었다. 이 직선관계식으로부터 구한 Ge(IV)의 검출한계<sup>14</sup>는 S<sub>y/x</sub>의 3배로 계산한 결과 27 μg/L(3.76 × 10<sup>-7</sup> M)이었다. 본 실험에 대한 상대표준편차(n=8)는 Ge(IV)의 농도가 0.4 mg/L(5.5 × 10<sup>-6</sup> M)인 경우에 측정한 결과 3.2% 이었다.

한편, Ge(IV)-Morin 착물의 피크전류 크기에 미치는 공존이온들의 영향을 조사하였다. 실험은 0.4 mg/L의 Ge(IV)<sup>0.5</sup> 포함된 용액에 다른 금속이온을 일정량 가한 다음 얻은 Ge(IV)-Morin 착물에 대한 피크전

류 크기의 변화를 측정하였다. 실험결과 10 mg/L의 Al(III), Bi(II), Ca(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), 및 4 mg/L의 As(III), Fe(III), Ga(III), Sn(IV), W(IV)과 2 mg/L의 Cu(II), Sn(II), Sb(III)는 0.4 mg/L의 Ge(IV)에 해당하는 Ge(IV)-Morin 착물의 피크전류 크기에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 그러나 용액내에 10 mg/L의 As(III), Cu(II), Sn(II), W(VI)이 공존하면 Ge(IV)-Morin 착물의 피크전류 크기를 80% 이상 감소시키는 결과를 나타냈다. Pb(II)의 경우는 Ge(IV)과 동량이 공존하는 경우에는 영향을 주지 않지만 그 이상이 공존하면 피크전류를 크게 감소시키는 결과를 보였다. 따라서 용액내에 Pb(II)가 공존하는 경우에는 이를 분리하여 제거해주는 것이 Ge(IV)의 정량에 앞서 수행되어야 한다고 생각된다.

### 인용문헌

- Thompson, M.; Pahalavanpour, B. *Anal. Chim. Acta* **1979**, *109*, 251.
- Schleich, C.; Hanze, G. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1990**, *338*, 140.
- Wang, S. Z.; Xu, G. *Analyst* **1987**, *112*, 887.
- Karpinski, J.; Polosak, A.; Z. Kublik, Z. *Anal. Chim. Acta* **1980**, *120*, 55.
- Das Gupta, A. K.; Nair, C. K. N. *Anal. Chim. Acta* **1953**, *9*, 287.
- Sun, C.; Gao, Q.; Liu, L. *Talanta* **1995**, *42*, 881.
- Choi, W. H.; Lee, J. S.; Lee, J. M. *J. Korean Soc. Anal. Sci.* **1991**, *4*, 17.
- Kim, I. K.; Chun, H. J.; Jeong, S. I.; Park, S. W.; You, J. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*, 943.
- Sun, C.; Gao, Q.; Xi, J.; Xu, H. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *309*, 89.
- Sohn, S. C.; Eom, T. Y.; Ha, Y. K.; Jung, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1991**, *35*, 506.
- Farias, P. A. M.; Martins, C. M. L.; Ohara, A. K.; Gold, J. S. *Anal. Chim. Acta* **1994**, *293*, 29.
- Sohn, S. C.; Eom, T. Y. *J. Korean Chem. Soc.* **1992**, *36*, 889.
- Zhao, X.; Zhang, Z.; Li, W.; Jin, W.; Liu, W. *Anal. Chim. Acta* **1996**, *318*, 181.
- Miller, J. C.; Miller, J. M. *Statistic for Analytical Chemistry*, 2nd Ed.; Ellis Horwood: Chichester, 1988; p 115.