

Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry 법에 의한 게르마늄 분석에 관한 연구(第 1 報)

文 東 轍

忠北大學校 藥學大學

(Received December 1, 1982)

Dong Cheul Moon

College of Pharmacy, Chung Buk National University, Cheung Ju 310, Korea

Determination of Germanium(IV) by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry(I)

Abstract—Voltammetric deposition and differential pulse anodic stripping (DPASV) of Ge(IV) at a gold electrode was investigated. Germanium(IV) exhibits two stripping peaks by DPASV in sodium borate solution, the first peak at about $-1.1v$. vs SCE and the second one, in the range of -0.6 to $-0.2v$. vs SCE. Factors affecting the sensitivity and precision included the nature of working electrode, supporting electrolytes, deposition potential, deposition time, pH, pulse height, voltage scan rate. The relative standard deviation of the measurements of the peak currents, for $100ng/ml$ Ge(IV), was less than $\pm 3\%$. The detection limit of Ge(IV) was $0.01ng/ml$. Percent recovery in the extraction procedure of Ge(IV) from matrices by benzene in $c-HCl$, followed by back extraction with saturated borax solution, ranged from 96 to 104%.

최근 생체내의 미량금속의 역할에 관한 관심이 높아짐에 따라, 게르마늄에 관해서도 역시 生理活性여부 및 그含量에 대해 많은 論議가 되어 왔다. 게르마늄 및 그 化合物의 生理活性에 關한 研究로는, 백혈구형성의 補助役割 및 血中 헤모그로빈 증가에 기여한다는 보고가 있다. 此外, 抗腫瘍作用¹⁾, 子宮에 對한 stimulatory activity²⁾, 抗茵作用³⁾, 麻醉作用 등에 관한 임상보고와 함께, 특정게르마늄화합물을 植物成長 促進劑, 抗癌劑 또는 食品添加劑 등으로 利用한 보고도 多數 있으며, 反面에, 게르마늄 및 그 化合物에 의한 毒性作用에 관한 결과도 발표되었다.⁴⁾ 최근, 藥用植物中, 특히 게르마늄이 많이 검출되었다는 일부 研究者들의 발표는⁵⁻⁷⁾ 특히 흥미를 끌고 있다. 현재까지 게르마늄은 biological material 중 含量이 約 $0.1 \sim 1ppm$ 정도이고, 또한 생체내 必須微量金屬으로 推測된 되고 있다⁸⁾. 無機生物化學의 觀點에서, 既存의 分析方法에 比해 感度 및 精度면에서, 보다 나은 分析方法의 確立이 要求된다.

게르마늄의 분석법으로는 Ge-phenyl fluorone 錯體를 利用한 흡광광도법⁹⁾이 利用되었으나, 간도문제 외에 定量濃度範圍가 極히 좁은 短點이 있다. 수소화물생성법(hydride generation)에 依한 gas chromatography법은 選擇性은 우수하나, 역시 감도가 매우 낮다.¹⁰⁾ 無炎原子吸光法(flameless A.A.S)은, Y. Mino¹¹⁾ 등에 의해 Ge의 고감도 분석법으로 발전되었으나, 사용기기의 種類에 따른 原子化裝置의 特性差로 인한 感度 그 自體에 큰 差異點이 있고, 게르마늄 흡수 파

장에서 matrix 영향이 매우 크며, 재현성이 극히 좋지 않다. 게르마늄의 기타 분석법으로는, induced plasma emission법¹²⁾ neutron activation method 등이 연구되고 있으나, 裝置의 高級化와 取扱上的 難點이 지적된다.

게르마늄분석의 電氣化學的 시도로는, 폴라로그래피에 의해 DME에서 Ge(II) 또는 Ge(IV)의 환원반응을 利用했던 古典的 方法과 보다 최근의 oscillopolarography법¹³⁾ 있으나 감도가 낮은 편이다. Ge(IV)분석에 mercury pool electrode를 사용한 Anodic Stripping Voltammetry(ASV)법¹⁴⁾ 발표된 바 있으나, 게르마늄분석에 거의 利用되지 않았다.¹⁵⁾

本著者는 여러 對象의 試料들로 부터 게르마늄에 대한 고감도 분석법을 확립할 目的으로, Au 전극에서 Ge(IV)의 DPASV를 검토하였다. 本研究에서는, 우선 Au전극을 제작하여 전극특성을 조사하고, Ge(IV)의 DPASV에서 전극반응의 감도에 미치는 여러조건을 검토하였다.

Au電極에서, Ge(IV)은 약 $-1.1V$ (vs SCE)와 $-0.6V \sim -0.2V$ (vs SCE) 사이에 두개의 stripping peak가 얻어지며, 처음피크의 current 값은 둘째 peak에 비해 약 10배정도 높았다. 1st 및 2nd peak를 利用하여, Ge(IV)을 0.01ng/ml까지 檢出可能하고, 10ng/ml에서 0.5 μ g/ml의 농도범위에서 1st 및 2nd peak의 peak current는 Ge(IV)의 농도에 직접 比例하였다. 測定值의 상대표준편차는 $\pm 3\%$ 이내였다. 또한, 여러 matrix로 부터 Ge(IV)의 分離에 benzene 抽出法을 檢討한 結果, 電極反應에 아무런 영향이 없었다. 따라서 benzene 抽出法이 Ge(IV)의 선택적 분리 방법으로 유효함을 알았다.

實 驗 方 法

試藥—Ge(IV)의 保存溶液으로, GeO₂(和光純藥, electronic grade, 99.999%) 144mg을 NaOH를 가하여 溶解시킨 다음, HCl으로 中和하여 폴리에 티렌제 용량 flask에 正確히 100ml로 하였다(Ge 1,000 μ g/ml). 이 용액을 필요에 따라 희석하여 사용했다. 벤젠(Baker's analytical grade)은 H₂SO₄ 정제법¹⁶⁾으로 정제였고, CCl₄는 試藥特級(Aldrich spectroscopic grade)를 사용했다. 그 외 모든 試藥은 試藥特級(Baker's analyzed reagent)을 使用하였다. 試藥의 溶解 및 기구세척 등 本實驗에 使用한 탈이온수는 carbon filter 및 0.25 μ m membrane filter를 통과한 HPLC用 탈이온수를 사용하였다. 용기는 polyethylene제 및 teflon제를 사용하였고, pyrex glass 용기를 사용할 경우, 6M-HNO₃에 24hr 이상 침적시킨 후 탈이온수로 充分히 씻은 후 사용하였다.

器機—stripping analysis instrument는 digital plotter(PAR, RE-0082), automatic synchronous stirrer(PAR, Model 305, 400rpm, 700rpm)와 함께 polarographic analyzer (Princeton Applied Research Co., Model 384)를 사용했고, 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE), 대전극은 Pt, working electrode로는 제작한 Au 전극(surface area, 14.65mm²)을 조합한 three electrode potentiostat (PAR, Model 303)를 사용하였다.

Au電極의 製作—高純度 gold plate(analytical standard grade)를 圓柱型으로 만든 후 파이렉스관(외경 5.0mm, 두께 0.68mm, 높이 105mm)에 넣고 epoxy 수지(ALTECHO F-05)로 積착 硬化시킨 다음, Au線(외경 1mm)을 연결하고 전극 상단에서 Pb soldering한 다음, stainless제 nut로 potentiostat와 일정한 geometry로 接觸하게 만들었다. 상단에는 Cu원통 및 P.E관으로 덮어서 外部와 차단시켰다(Fig. 1).

電極表面은 IR의 cell polish用 0.3 μ m CeO powder를 micro-cloth에 EtOH로 적신 후 균일하게

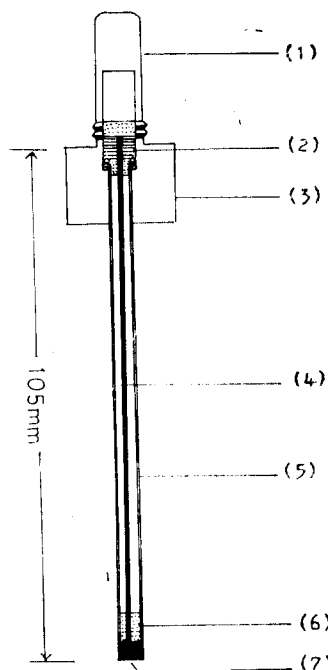


Fig. 1—Cross-section of Au electrode (surface area, 14.65mm²).
 (1) P.E. cap, (2) Pb solder, (3) support (S.S.), (4) lead wire (gold, O.D., 1.0mm), (5) pyrex tube (O.D., 1mm), (6) epoxy body, (7) polished surface.

터 읽을 수 없는 경우에는, voltammogram에서 직접 계산하였다. peak의 reversibility가 적은 경우는 triangulation 法으로 peak 面積을 계산하여 환산하였다.

實際 測定은 supporting electrolyte를 10.0ml 정확히 cell에 넣고, 上記 測定條件에서, DPASV voltammogram을 얻는다. (Blank DPS). 다음에, Ge(IV) 표준용액을 5~50μl의 범위에서 cell에 spike시킨 후 同一測定條件에서 DPASV voltammogram을 얻는다. (STD. DPS & Playback). data plotter로부터 얻은 I_p 및 E_p 값과 용액중 Ge(IV) 농도를 재차 data processor에 入力시킨 다음, 검량선을 얻었다.

Ge(IV)의 抽出 및 回收率試驗—Ge(IV) 표준용액을 최종추출액의 농도가 25ppb~500ppb되게, Squibb type separating funnel(125ml)에 넣고 c-HCl 20ml, 정제 benzene 20ml를 넣고 2분간 강하게 흔든 후 물층을 버리고 saturated borax 용액 20.0ml를 넣고 2분간 강하게 흔들어, Ge(IV)를 逆抽出한다. 수층 10.0ml를 cell에 넣고 同一操作으로 처리한 reagent blank를 대조액으로 하여 peak current 값을 구하여, Ge(IV)의 회수율을 계산하였다.

polishing 하였다.

測定法—Au電極에서 Ge(IV)의 DPASV 感度에 미치는 測定조건의 影響을 조사하기 위해, Table I과 같은 조건에서, 但 stirring rate는 400rpm, anodic scan limit는 0V로 固定시킨채 各測定條件에서 peak current 및 potential 값을 data plotter로부터 직접 읽었다. 이때 얻은 peak current 값을 volta mmogram 곡선을 tangent fit하여 얻은 값이다. data plotter로 부

Table I—Operating conditions for DPASV.

Operation parameter	Ref. condition	Variable condition
Potential scan limit	0.00V	0.00V
Condition potential	0.00V	0.00V
Equilibration time	30.0sec.	30.0sec.
Calc. of peak current	tangent fit	tangent fit
Purging time	240sec.	240sec.
Deposition potential	-1.20V vs SCE	-1.35 to -0.8V vs SCE
Deposition time	60sec.	60~600sec.
Pulse height	50MV	50~250MV
Potential scan rate	2.0MV/SEC	2.0~10.0MV/SEC
Stirring rate	400rpm	400rpm

Ge(IV) conc., 100ng/ml

實驗結果 및 考察

Working Electrode—D.M.E(dropping mercury electrode)에서 differential pulse polarography

法에 依한 Ge(IV)의 分析은 可能하나, HMDE(hanging mercury drop electrode) 로는 As(III)¹⁷⁾ 와 마찬가지로 게르마늄의 stripping이 되지 않고 shoulder로 나타났다. 이것은 Hg에의 Ge의 solubility가 $1 \times 10^{-6}\%$, w/w로 매우 낮기 때문으로 생각된다.¹⁸⁾ (Fig. 2).

제작한 Au전극의 current-potential (I_d-E_d) 특성은 Fig. 3과 같다. +0.5V(vs SCE) 이상에서 Au의 산화가 일어나며, -1.3V(vs SCE) 이하에서 H₂ gas가 크게 발생하였다.

이때 Ge(IV)의 anodic stripping peak는 -1.1V(vs SCE) (E_{p1}) 부근과 -0.45V(vs SCE) (E_{p2}) 부근에 두개의 stripping peak를 나타냈다.

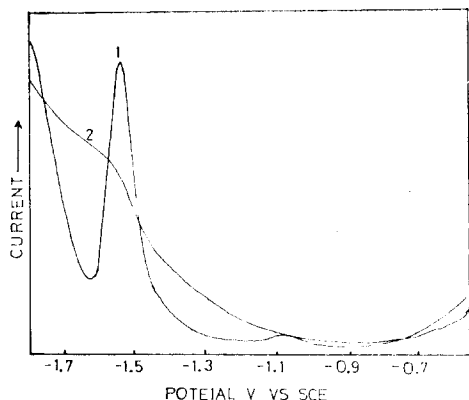


Fig. 2—Differential pulse polarogram (curve 1) and differential pulse anodic stripping voltammogram (curve 2) of Ge(IV). Electrode: D.M.E. for DPP, H.M.D.E. for DPASV.

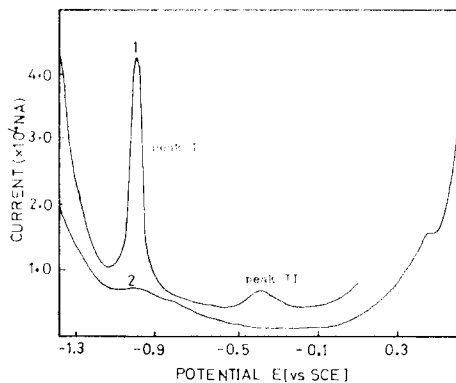


Fig. 3—DPASV voltammogram of Ge(IV) at Au electrode. curve 1 : Ge(IV) in 0.02M borax, curve 2 : 0.02M borax (blank).

peak I의 current 값은 (I_{p1})은 peak II의 값(I_{p2})에 비해 약 10배 이상이었다.

Au전극 사용시, response가 전극표면상태에 따라 크게 영향을 받으므로, 장기간 계속사용으로 인한 재현성문제때문에, 0V(vs SCE)에서 10분이상 conditioning시켜서 oxide film을 除去하고, blank 지의 DPASV current 값이 거의 일정해 진후, 실험을 행한 결과, 재현성있는 결과를 얻었다.

Supporting Electrolyte—polarography法에 의한 Ge(IV)의 分析시 흔히 이용되는 carbonate-complexane 용액, borate-chloride 용액, phosphate-complexane 용액, ammonium 완충용액에서 Ge(IV)의 DPASV를 예비적으로 검토한 결과는 Table II와 같다.

Ge의 stripping이 얻어지는 electrolyte 들중, 0.02M borax 용액인 경우, peak potential이 보다 anode側에 있으므로 deposition 과정중, H₂ gas발생 우려가 적으며 감도 및 전극반응의 可逆性(reversibility)면에서 가장 良好한 결과를 얻었다.

Deposition Potential (E_d) 變化에 따른 I_p 및 E_p 의 變化— E_d 의 變化에 따른 I_p 및 E_p 의 變化는 Fig. 4와 같다. E_d -1.0V 이하에서는 stripping peak가 얻어지지 않았다.

E_d -1.2V(vs SCE)이하에서 I_p 의 감소는 H₂ 기포가 전극표면에 흡착되어 Ge의 deposition을 방해하기 때문이다.

Ge(IV)의 stripping peak가 main peak 외에, -0.45V(vs SCE) 부근에 第2의 stripping peak가 나타나는 이유로는, deposit-Ge이 Ge(II)로 산화된후, (E_{p1} ; -1.10V vs SCE), '용액內로擴

Table II—Peak currents (I_p) and potentials (E_p) of Ge(IV) in different supporting electrolytes.

Supporting electrolyte	E_p	V(vs SCE)	I_p (nA)	Ge conc.	Ref.
0.1M NH ₄ OH+0.5M NH ₄ Cl (pH 5.2)	-0.760	(ill)	1,250	1ppm	DPP
	-0.410		47		
"	-0.86	(ill)	7,500	"	DPS
"	-0.86	(ill)	4,000	0.1	DPS
"	-0.86	(ill)	250	0.01	DPS
0.6M Na ₂ CO ₃ +0.02M complexane III, pH 10.3	-1.1	(ill)	1,200	0.1	DPS
	-0.48		160		
0.02M borax	-0.97	(w)	3,600	0.1	DPS
	-0.28	(w)	160		
"	-0.98	(w)	420	0.01	DPS
	-0.36	(w)	60		
0.1M complexane III/phosphate buffer, pH 8	N.D.		—	—	DPS
Acetate buffer, pH 4.5	N.D.		—	—	DPS

Plating: -1.2V vs SCE, scan rate: 10mv/s., plating time: 1min, pulse height: 50mv.

*(ill) denote ill-defined, (w) denote well defined, N.D., not detectable.

散되어 가지만, 그중 전극(cathode) 부근의 Ge(II) 일부가 전극에 재차 吸着되어, 더 높은 stripping potential에서 Ge(IV)로 산화되어 stripping 된다고 생각된다. (E_{p2} ; -0.6V~-0.2V vs SCE). 또는, Nicholson 및 Perone¹⁹⁾ 등에 의한 monolayer concept로 peak II는 peak I의 경우보다 보다 큰 결합력으로 전극표면과 결합된 first monolayer의 stripping에 기인된다고도 사료된다.

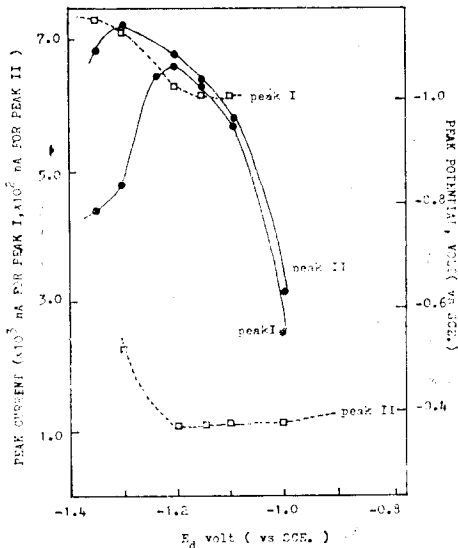


Fig. 4—Effects of deposition potential (E_d) on the peak currents (●) and peak potentials (□).

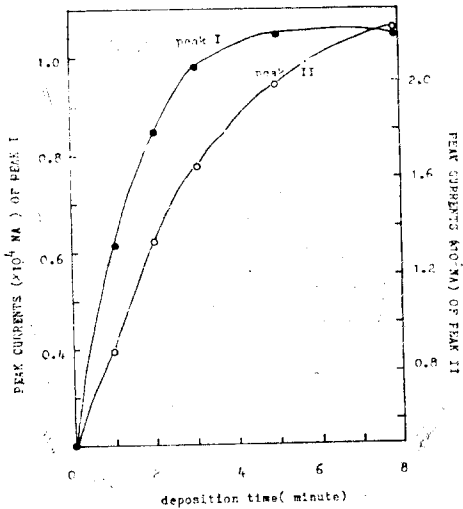


Fig. 5—Variation of peak currents with deposition times.

peak I 및 peak II는 E_d 가 cathodic 할수록 cathodic shift를 보인다. stripping peak의 resolution 및 감도면에서 그리고 H_2 발생의 우려를 고려하여, E_d 를 $-1.25V$ (vs SCE)로 최적조건으로定하였다.

Deposition Time (T_{dep})에 따른 I_p 의 변화—동일 blank에 대해서, deposition time(T_{dep})에 따른 peak current 변화는 Fig. 5와 같다. Ge(IV) 농도 100mg/ml에서, deposition time 3분 이상 일 때 거의 deposition이 완결됨을 나타낸다. 따라서 100ppb 이하의 농도에서는 T_{dep} 을 최소 3분 이상으로 하면 최대감도를 가질 것으로 사려된다.

Potential Scan Rate에 따른 I_p 의 변화—Anodic stripping의 voltage scan rate를 2mV에서 10mV/sec로 변화시킬때의 I_p 의 변화는 Fig. 6와 같다. Peak I의 경우, 2mV~6mV/sec 사이에서 I_{p1} 값은 큰 차이가 없다. Peak II의 경우, voltage scan rate 변화에 따라 거의 비례적으로 증가함은, peak II에 나타난 전극반응은 surface-controlled process임을 나타낸다. peak I, II 모두 scan rate가 낮을수록 resolution이 좋아졌다. 그러나 전극반응을 신속하게 하기 위해서 이하 실험에서는 10mV/sec으로 고정하였다.

Pulse Height 변화에 따른 I_p 및 E_p 의 변화—Anodic stripping시, differential pulse height를 50mV에서 250mV까지 변화시킬때, I_p 및 E_p 의 변화는 Fig. 7과 같다. Pulse height 증가와 함께 E_p 값도 cathodic shift한다. I_p 는 pulse height에 비례하여 크게 증가하지만, peak의 resolution이 급격히 감소하므로 이하 실험에서는 150mV를 기준으로 정했다.

Supporting Electrolyte의 pH에 따른 I_p 및 E_p 의 변화—c-HCl에서 benzene층으로 抽出된 Ge을 borax 용액에 의해 逆抽出시, benzene에 잔류되거나 조작중 기벽으로부터 혼입되는 소량의 HCl으로 인해, supporting electrolyte의 pH가 변한다. 따라서 pH변화에 따른 sensitivity를 검토하기 위해, 포화 borax용액에 c-HCl을 최소용적씩 첨가하여 pH 6에서 10까지의 용액을 만들

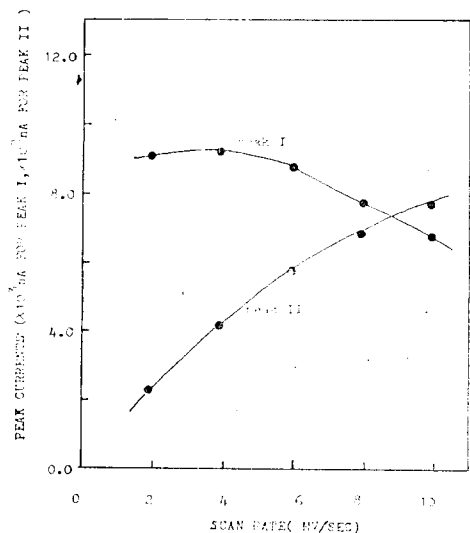


Fig. 6—Variation of peak currents with scan rate of stripping voltage.

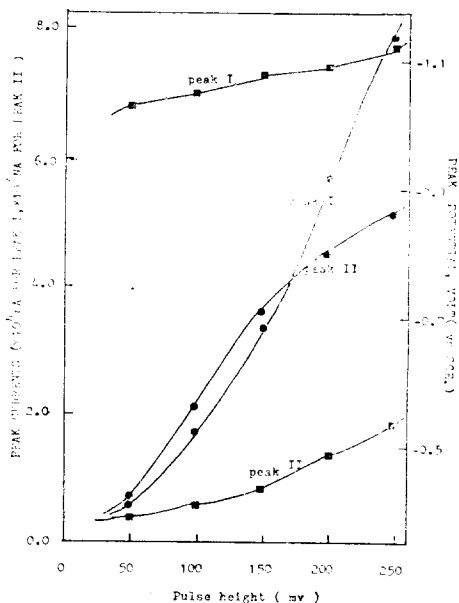


Fig. 7—Variation of peak currents (●) and peak potentials (■) with pulse height.

고, 각 pH 용액을 blank로 하여 Ge(IV) 100ppb 용액의 I_p 및 E_p 의 변화는 Fig. 8과 같다.

pH 7 이하에서는 H_2 기체가 전극표면에 흡착되어, 재현성이 극히 나쁘고, pH 10 이상에서는 감도가 현저히 떨어졌다. pH범위 8~9 사이에서 peak current 값에 큰 변동이 없고 일정하였다. 따라서 Ge(IV)의 추출조작시, 최종추출액의 pH가 8~9사이가 되도록 추출조작상의 주의가 필요하다.

Supporting Electrolyte의 濃度에 따른 I_p 및 E_p 의 變化—0.02M, 0.1M, sat. borax 용액 각각에 대해 동일 측정조건下에서 I_p 및 E_p 변화를 검토한 결과는 Table III와 같다. 0.02M의 경우 가장 감도가 좋고 I_p 도, anode쪽이나, Ge(IV)을 matrix로부터 분리시, 최종추출액의 pH를 8~9로 하기 위해서 포화용액을 사용하였다.

測定の 再現性—Ge(IV)의 DPASV의 재현성검토를 위해 동일측정 조건에서 6회 연속측정시 Ge(IV) 각 농도에 따른 I_p 변화를 비교하였다. (Table IV) 측정의 상대표준편차는 $\pm 3\%$ 미만이었으며 낮은 농도에서 precision이 낮은 것은, blank 값이 높기 때문으로 사려된다. 한편, 서로 다른 시각에서, Ge(IV) 100ppb 용액에 대해 상기 측정조건으로 측정한 결과를 비교하면,

Table III—Peak currents and potentials in borax solutions of different concentrations.

Conc. of borax	E_{1^a}	I_{p1^b}	E_{2^c}	I_{p2^d}
0.02M	-1.05	2.05	-0.40	2.26
0.10M	-1.10	1.79	-0.44	2.16
Sat. sol'n.	-1.13	1.68	-0.48	2.02

a) peak potential of peak I, V vs SCE, b) peak current of peak I ($\times 10^4 nA$), c) peak potential of peak II, V vs SCE, d) peak current of peak II ($\times 10^3 nA$)

Ge(IV) conc.: 100ppb, plating potential: -1.25v., plating time: 2min., pulse height: 0.15v., potential scan rate: 10mv/s.

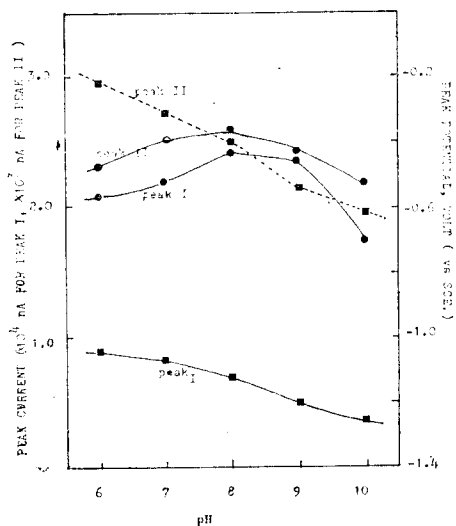


Fig. 8—Variation of peak currents (●) and peak potentials (■) with pH.

peak I의 경우가 standard deviation이 $\pm 7.3\%$, peak II의 경우가 $\pm 10.2\%$ 였다. 그 이유는 supporting electrolyte 자체의 변화, 전극표면 상태의 변화, 사용용기 및 표준액의 변화, 기기상태의 변화, 및 온도에 따른 전극반응의 변화등을 원인으로 생각할 수 있다. 따라서 재현성있는 결과를 얻기 위해서는 시료분석시 마다 검량선을 얻거나, 표준첨가법을 적용해야 한다.

Ge(IV)의 分離 및 回收率 試驗—Ge의 선택적 분리법으로, 증류법과 용매추출법이 있다. 용매추출법에는 CCl_4 추출법, MIBK, benzene 추출법 등이 사용된다. CCl_4 의 경우 혼적가량 존재해도 전극반응에 심한 영향을 주었다. benzene의 경우, 12M-HCl에서 1회 추출율이 99.6%이고²⁰⁾, 他元素들과 容易하게 分離되고

Table IV—Reproducibility in measurements.

Conc. of germanium (ng/ml)	$I_{p1}(\times 10^3 \text{nA})$	$I_{p2}(\times 10^2 \text{nA})$
10.0	2.40±0.07	2.52±0.08
100.0	20.50±0.21	19.05±0.37
500.0	96.24±0.62	92.41±1.64

*The results were obtained from six successive measurements. deposition potential: -1.25V vs SCE, deposition time: 2min potential scan rate: 10mV/s , pulse height: 0.15v .

수층으로 逆抽出시, 少量 混在되는 As, Sb 등으로 부터 分離된다. 또한 정제 benzene의 경우, Ge(IV) 전극반응에 아무런 영향이 없었다.

c-HCl 산성에서 benzene으로 추출하고, 다시 sat. borax 용액으로 1회 역추출할 경우 최종추출액의 pH는 8~9 사이이며, 이 용액을 blank로 하여, 최종 추출액의 Ge(IV) 농도가 $25\text{ng/ml} \sim 500\text{ng/ml}$ 되게 添加하여 추출한 결과, Recovery yield는 上記 농도범위에서 96~104%의 회수율을 나타내었다. (Table V)

檢量線—최종 추출액의 Ge(IV) 농도가 20, 40, 90ppb 되게 125ml Squibb type separating funnel에 Ge(IV) 표준액을 첨가하고 c-HCl 20ml, benzene 20ml를 첨가, 2분간 흔든 후, benzene층을 분리하고, sat. borax 20.0ml를 넣고 다시 2분간 진탕한 후 分離된 수층을 10.0 ml를 정확히 취하여 DPASV를 얻고 data plotter로 부터 검량선을 얻은 결과는 Fig. 9과 같다. peak I로부터 검량선은 peak current 값이 peak II에 비해 거의 10배였다.

Ge(IV) 농도가 500ppb까지에 대해 시행한 결과도 역시 良好한 直線性이 일어졌다. (본 논문에는 그 결과를 표시하지 않았다)

結 論

HMDE(hanging mercury drop electrode)에서 Ge(IV)의 anodic stripping이 일어나지 않았다. Au 전극을 제작하여 전극특성을 조사하고, Ge(IV)의 supporting electrolyte로써 borax 용액을 사용한 결과, Au전극에서 Ge(IV)의 DPASV는 -1.1V (vs SCE)와 $-0.6\text{V} \sim -0.2\text{V}$ (vs SCE) 사이에 두 stripping peak를 나타내었다.

두 stripping peak의 peak current 값에 영향을 주는 여러 조건들(supporting electrolyte, plating potential, deposition time, anodic potential scan rate, pH 등)을 검토한 결과, borax 용액에서 각

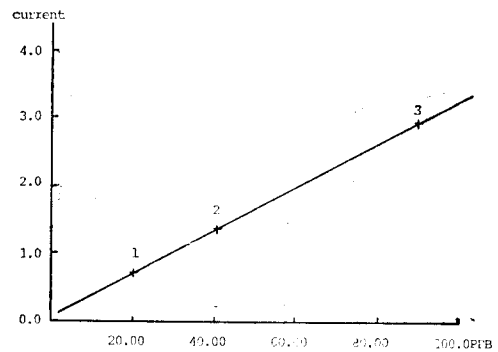
Table V—Recovery studies of germanium in solvent extraction procedure.

Conc. of Ge(IV), ng/ml	Yield of recovery ^{a)}	Yield of recovery ^{b)}
25.0	0.99	1.04
100.0	0.96	0.93
500.0	1.04	0.95

a) obtained from the data of peak I,

b) obtained from the data of peak II

*Average of three determinations.

**Fig. 9**—Calibration curve for Ge(IV).

Calibration curve #1(from peak I): $\text{current} \times 10^4 \text{nA}$
 Calibration curve #2(from peak I): $\text{current} \times 10^3 \text{nA}$
 plating potential: -1.250V , final potential: 0.00V ,
 purge: 240sec, scan rate: 10mV/sec , cond. pot.:
 0.00V , cond. time: 60sec, deposition time: 120sec,
 equilibrate: 30sec; pulse height: 0.150V .

peak current 값은 Ge(IV) 농도에 각각 비례하였다.

측정 최대감도의 조건에서, Ge(IV) 농도 0.01ng/ml까지 검출가능하였으며, 조사한 Ge(IV)의 농도 10ng/ml에서 500ng/ml 범위에서 peak current 값은 각각 Ge(IV) 농도에 직접 비례하였다. 측정의 상대표준편차는 $\pm 3\%$ 이내였다.

Ge(IV)을 matrix로부터 분리시 benzene 추출법을 적용한 결과, 전극반응에 방해영향이 없었고, recovery test의 결과는 Ge(IV) 농도 25~500ppb의 범위에서, 96~104%였다.

본 분석법은, 천연수, 생물체, 합성수지, 석탄, alloy 등으로 부터 Ge을 trace-level까지 분석하는 데 이용될 것으로 사려된다.

文 獻

1. A. Ando, Affinity for malignant tumor and organs of group IV elements, *Radioisotopes*, **22**, 7 (1973).
2. S. Tomijawa, N. Suguro and M. Kagoshima, Studies on general pharmacological effects of germanium compounds, *Oyo Yakuri*, **16**, 671 (1978).
3. E.J. Bulten, and G.J.M. Vanderkerk, Application possibilities of germanium and its derivatives, *New Uses Germanium*, 51 (1974).
4. E. Takahashi, S. Syo and V. Miyake, Effects of germanium on growth of plant of plants with special references to silicon nutrition, *Nippon Dojo Hiriyogaku Zasshi*, **47**, 183.
5. N.H. Paik, W.K. Lee, M.K. Park and J.I. Park, Determination of germanium in botanical drugs by flameless atomic absorption spectrophotometry, *Yakhak Hoeji*, **23**, 141 (1979).
6. K. Ashahi, *Shokuno Kagaku*, **13**, 81(1973).
7. N.H. Paik, M.K. Park, S.H. Choi, D.C. Moon, Studies of germanium in herbal drugs(II) *Seoul Nat'l Univ. J. of Pharm. Sci.* **5**, 75(1980).
8. K. Schwarz, *Clinical chemistry and chemical toxicology of metals*, Elsevier/north-Holland, 3p(1977).
9. Y. Shizo and T. Takeuchi, An Improved method for the spectrophotometric determination of germanium with phenylfluorone, *Japan Analyst*, **16**, 51(1967).
10. R.K. Skogerbae and A.P. Bejmuk, Simultaneous determination of arsenic, germanium and antimony by gas chromatography, *Anal. Chim. Acta.*, **94**, 297(1977).
11. Y. Mino, S. Shimomura and N. Ota, Determination of germanium in different media by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization, *Anal. Chim. Acta.*, **109**, 253(1979).
12. M. Thompson and B. Pahlavanpour, Reduction of tin and germanium to hydrides for determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chim. Acta.*, **109**, 251(1979).
13. Z.P. Kuleva and L.S. Kopanskaya, Electrode process of the reduction of germanium(IV) in acid media in the presence of pyrogallol, *Zh. Anal. Khim.*, **28**, 1522(1972).
14. O.S. Stepanova and M.S. Zakharov, Supporting electrolyte volume and eletrolysis time effects on the height of the gallium and germanium anode peaks, *Izvestiya Tomakogo Politekhnikheskogo Instituta*, **148**, 45(1967). [C.A. 70, 111095 z(1969)].
15. V.A. Nazarenko, *Analytical chemistry of germanium*, John Wiley & Sons, 175p (1974).
16. Cordon and Ford, *A Handbook of practical Data, Techniques and references*, Wiley Intersciences, (1967).
17. G. Forsberg, J.W. Olaughlin, R.G. Megargle and S.R. Koirtyohann, Determination of arsenic by *Vol. 27, No. 1, 1983*

- anodic stripping voltammetry and differential pulse anodic stripping voltammetry, *Anal. Chem.*, **47**, 1586(1975).
18. F. Vydra, K. Stulik and E. Julakova, *Electrochemical Stripping Analysis*, John Wiley & Sons, 59p (1976).
 19. S.P. Perone, The Application of Stripping Analysis to the Determination of Silver (I) using Graphite Electrodes *Anal. Chem.*, **35**, 2091(1960).
 20. J.A. Marisky, *The Radiochemistry of Germanium*, National Academy of Sciences, National Research Council, (1961).