

Ge(IV)-Mercaptoacetic Acid 착물에 의한 흡착벗김 전압-전류법

朴贊一 · 成淑姬 · 車基元*
인하대학교 이과대학 화학과
(1998. 7. 16 접수)

Adsorptive Stripping Voltammetry of Ge(IV)-Mercaptoacetic Acid Complex

Chan-il Park, Suk-Hee Seong, and Ki-Won Cha*
Department of Chemistry, Inha University, Incheon 401-751, Korea
(Received July 16, 1998)

요 약. Mercaptoacetic acid를 이용하여 흡착벗김 전압전류법으로 미량의 게르마늄을 정량하는 방법을 연구하였다. 이때 지지전해질은 0.25 M NaCl 용액(pH 6.0)을 사용하였고, mercaptoacetic acid의 농도는 5.0×10^{-6} M이 되도록 조절하여 실험하였다. Ge(IV)-Mercaptoacetic acid 착물의 붕우리 전위는 -1.402 V vs. Ag/AgCl에서 나타났다. 착물의 붕우리 전위에 미치는 NaCl의 농도, mercaptoacetic acid의 농도, 축적 시간 등에 대하여 조사하였다. 또한, Amberlite IRC-718 킬레이트 수지를 다른 이온들로부터 Ge(IV)을 분리하는데 적용하였다.

ABSTRACT. The adsorptive stripping voltammetric determination method of trace germanium (IV) using mercaptoacetic acid as a ligand was studied. Optimal conditions were found to be 0.25 M NaCl solution (pH 6.0) containing mercaptoacetic acid concentration of 5.0×10^{-6} M. The peak potential appeared at -1.402 V vs. Ag/AgCl. Effects of sodium chloride concentration, mercaptoacetic acid concentration, and accumulation time for the complex of Ge(IV)-Mercaptoacetic acid on the peak current were studied. Amberlite IRC-718 chelating resin was applied to the separation of Ge(IV) from other metal ions.

서 론

게르마늄(Ge, Germanium)은 은회색의 광택을 내는 IVA족에 속하는 원소로 2 가와 4가의 산화상태로 존재하지만 2가 상태의 게르마늄은 불안전하고 환원력이 강하여 쉽게 4가 상태로 산화된다. Ge(IV)은 반도체의 원료로 사용되어 왔으며, 최근에는 의학분야에서 인체에 대한 생리 활성 및 면역성이 존재한다는 보고¹도 있으며, 자연중에 존재하는 미량의 Ge(IV)을 정량하는 분석법에 대한 관심이 집중되고 있다.

Ge(IV)은 시료 중에 대부분 미량으로 존재하며 이들의 분석에는 phenylfluorone²이나 benzylalcohol³로 추출하여 UV-VIS 분광광도법으로 비색정량하는 방법, 크로마토그래피,⁴ 원자흡광법,⁵ 수소화물 생성-불꽃방출분광법(HG-AES),⁶ 플라로그래피⁷ 등이 알려

져 있으나 분석에 있어 방해 이온에 의한 간섭으로 분석 결과의 재현성이 문제시 되고 있다.

전기화학적인 방법인 흡착벗김 전압전류법으로 Ge(IV)을 분석한 방법으로는 pyrogallol,⁷ catechol,⁸ Morin⁹과 같은 리간드를 이용하여 양극벗김 또는 음극벗김의 방법으로 미량까지 정량한 보고가 있다.

실험에 사용된 mercaptoacetic acid은 다가산으로 일정 pH 조건하에서 양성자 이온이 해리되어 금속 이온과 킬레이트를 형성할 수 있으며, mercaptoacetic acid를 이용하여 흡착벗김 전압전류법으로 Ge(IV)을 정량한 예는 아직까지 보고된 바가 없다.

본 연구에서는 mercaptoacetic acid을 리간드로 사용하여 Ge(IV)을 흡착벗김법으로 정량하는 방법에 대하여 실험하였으며, NaCl 지지전해질하에서 착물

의 전극전위에 미치는 리간드의 농도, 축적 전위 및 축적 시간의 대하여 조사하였고, Ge(IV)을 흡착 벗김 전압전류법으로 정량할 때 방해효과가 나타나는 이온들을 킬레이트 수지를 통하여 분리 제거하는 방법을 연구하였다.

실 험

기 기

흡착벗김 전압전류법(Adsorptive Stripping Voltammetry, AdSV) 장치로는 BAS사의 model CV-50W voltammetric Analyzer를 사용하였다. 본 실험에서는 기준 전극으로 Ag/AgCl 전극, 작업 전극으로 적하수은전극(hanging mercury drop electrode, HMDE)을 사용하였으며 이때 drop size는 medium으로 하고, 전해질 용액의 저항에 의한 ohmic drop(iR)을 보상할 수 있도록 Pt-wire를 보조전극으로 설치하였다. 10 mL 용기(MR-1208)를 사용하였으며, 용기로부터의 오염을 방지하기 위하여 0.5 M HNO₃ 용액 중에서 용기를 1시간 정도 끓여서 불순물을 용출시키고 탈이온수로 세척한 다음에 사용하였다.

시 약

모든 실험에는 Milli-Q 장치(Millipore, USA)를 통과한 탈이온수를 사용하였다. Ge(IV) 표준용액은 ICP-AES용 1000 ppm 표준용액(Junsei)을 적당한 농도로 묽혀서 사용하였다. 그 외의 금속 표준용액은 ICP-AES 또는 AAS용 1000 ppm 표준용액을 사용하였다. 또한, 방해 이온의 분리에 사용된 이온교환수지는 Amberlite IRC-718 chelating resin(Aldrich) 이었으며, 용출액은 Spectra CF-1 분액 수집기를 사용하여 받았다.

1×10^{-3} M Mercaptoacetic acid(Aldrich)는 매일 일 정량을 탈이온수에 희석하여 사용하였다. 지지전해 질은 0.25 M NaCl 용액을 사용하였다. 완충용액으

로 pH 1~3은 hydrochloric acid-potassium hydrogen phthalate로 pH 3~6은 acetic acid-sodium acetate를 이용하여 제조하였고, pH 7은 potassium dihydrogen phosphate-sodium hydroxide를 이용하여 조제하였다.

실험방법

5.0×10^{-6} M mercaptoacetic acid 와 Ge(IV) 을 포함한 지지 전해질 용액 10 mL를 용기에 피펫으로 취해 넣고, 용액 속의 용존산소를 제거하기 위해 고순도급(99.99%) 질소 가스를 5분 동안 용액에 통과시켰다. 이 용액을 300 rpm의 속도로 저어주면서 수은 방울에 Ge(IV)-mercaptoacetic acid 착물을 흡착시킨 다음 저어줄을 멈추고 30초 동안 평형이 이루어지도록 정치한 후 음(-)의 방향으로 전위를 주사하여 전압전류곡선을 얻었다.

전위주사는 differential pulse modulation mode (pulse amplitude: 50 mV, pulse width: 50 ms, scan rate: 50 mV/s)를 이용하였고, 흡착 전위는 Ag/AgCl 기준전극에 대해 -1.00 V, 흡착시간은 25초로 하였으며, 실험온도는 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 이었다.

결과 및 고찰

Ge(IV)-Mercaptoacetic acid의 흡수 스펙트럼

Ge(IV)과 mercaptoacetic acid의 착물 형성을 확인하기 위하여 1.0×10^{-3} M mercaptoacetic acid 용액에 3.0 mg/L Ge(IV)을 넣고 pH 6.0으로 조정 한 후 200 nm~400 nm 파장 범위에서 흡수 스펙트럼을 측정 한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보듯 280 nm 부근에서는 mercaptoacetic acid의 흡수 스펙트럼과 313 nm에서는 Ge(IV)-mercaptoacetic acid 착물의

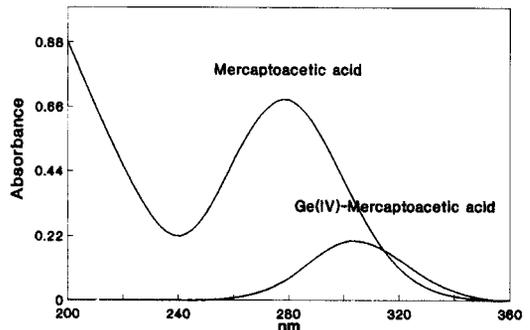


Fig. 1. Absorption spectra of mercaptoacetic acid and Ge(IV)-mercaptoacetic acid. Ge(IV); 3.0 mg/L, Mercaptoacetic acid: 1.0×10^{-3} M, pH 6.0.

Table 1. Tolerance limit to diverse ions on the recovery of 2.5 mg Ge(IV)

Tolerance limit (ppm)	Foreign ions
15	Ca(II)
10	Sm(III), La(III), Mg(II)
2	Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II)
1	Cr(III)

흡수 스펙트럼을 관측할 수 있었으며, pH 5.0~6.5 부분에서 착물의 흡광도가 가장 크게 증가하였다. 분광학적인 방법으로 Ge(IV)을 정량하는 시약으로는 phenylfluorone 유도체^{2,10-12} 등이 보고되어 왔으며, 이들 리간드들은 산소 작용기를 포함하며 일정 pH 조건하에서 킬레이트를 형성함으로써 Ge(IV)을 분광학적인 방법으로 정량이 가능하게 된다. 따라서, 카르복실기(-COOH)를 포함하는 mercaptoacetic acid도 pH 를 조절함으로써 Ge(IV)과 착물을 형성할 수 있을 것이며 Fig. 1의 결과와 같이 양성자가 이탈된 pH 5.0~6.5에서 착물의 흡광도 변화를 보여주지만 몰흡광계수가 너무 작기 때문에 UV/VIS을 이용한 분광학적인 방법으로는 정량이 불가능하였다.

지지전해질과 pH 영향. Fig. 2에는 0.25 M NaCl 지지전해질 용액에서 구한 Ge(IV)과 Ge(IV)-mercaptoacetic acid 착물에 대한 흡착벗김 전압전류법으로 구한 전압전류곡선을 나타내었다. Fig. 2의 결과에서 보듯, 리간드로 선택한 mercaptoacetic acid는 Ge(IV)의 전극전위 범위인 -1.2 V ~ -1.7 V 범위에서 전극반응의 변화를 관측할 수 없었으며, 0.25 M NaCl에서 Ge(IV) 이온의 환원 전위에 비하여 mercaptoacetic acid를 첨가함으로써 수은전극 표면에서 착물의 전기활성이 증가하여 환원전위가 -1.4 V로 크게 변화하였다. Ge(IV)-mercaptoacetic acid 착물을 흡착

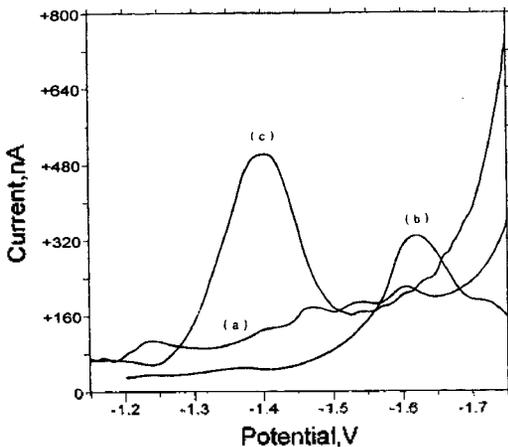


Fig. 2. Adsorptive stripping voltammograms of (a) Mercaptoacetic acid, (b) Ge(IV), (c) Ge(IV)-Mercaptoacetic acid at pH 6.0 in 0.25 M Sodium chloride medium. Ge (IV): 0.5 mg/L, Mercaptoacetic acid: 1.0×10^{-5} M.

벗김 전압전류법으로 정량하는데 전류의 세기에 미치는 pH 의존성을 측정하였다. 용액의 pH는 6.0 ± 0.5 일 때 Ge(IV)-mercaptoacetic acid 착물의 전류치가 최대값을 나타냈으며, 이와같은 결과는 Fig. 1의 흡수 스펙트럼의 경향성과 일치한다. 따라서 본 실험에서는 측정용액의 pH를 6.0 ± 0.5 로 조정하여 실험하였다.

pH 6.0 ± 0.5 에서 지지전해질의 농도 변화에 따른 전류의 세기를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 0.25 M NaCl 농도에서 전류가 최대값을 나타냈으며, 본 연구에서는 지지전해질 농도를 0.25 M로 유지하면서 실험하였다.

Mercaptoacetic acid 농도의 영향. 전기적 활성이 큰 mercaptoacetic acid는 Ge(IV)과 착물 형성 뿐만 아니라, 전극 표면의 수는 방울에도 영향을 주게 될 것이다. 따라서, mercaptoacetic acid의 농도 변화에 따른 전류 세기의 변화를 알아보기 위하여 Ge(IV) 농도를 2.5 mg/L, 지지 전해질인 NaCl의 농도를 0.25 M로 일정하게 하고, mercaptoacetic acid 농도를 1.0×10^{-7} M ~ 1.0×10^{-3} M까지 변화시키면서 전극 전류를 측정 한 결과, 5.0×10^{-6} M을 첨가하였을 때 가장 큰 전류값을 나타내었으며, 그 이상의 농도가 되면 전류의 세기가 감소함을 보여 주었다. 이러한 전류값의 감소는 Ge(IV)과 착물을 형성하고 남은

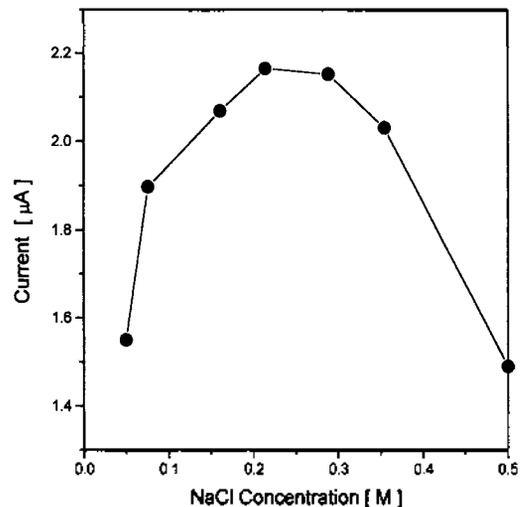


Fig. 3. Effect of NaCl concentration on the adsorptive stripping voltammetric response of 2.0 ppm Ge(IV) at pH 6.0 in 1.0×10^{-5} M Mercaptoacetic acid medium. time of adsorption: 60 sec.

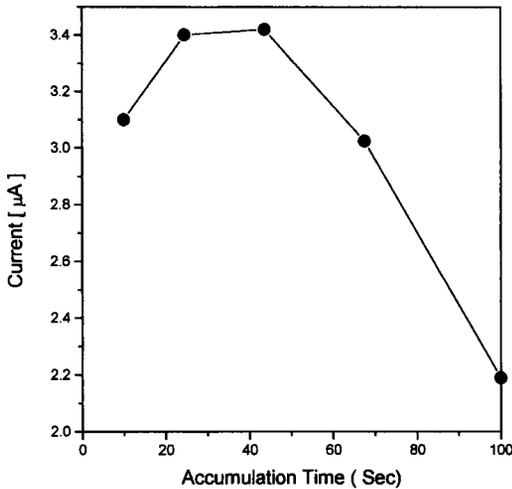


Fig. 4. Effect of accumulation time on the adsorptive stripping voltammetric response of 2.5 ppm Ge(IV). condition: 0.25 M NaCl, 5.0×10^{-6} M Mercaptoacetic acid, pH 6.0.

mercaptoacetic acid가 전극 표면에 흡착된 착물과 경쟁반응을 일으켜 탈착시키기 때문으로 생각된다.

따라서 본 실험에서는 mercaptoacetic acid의 농도를 5.0×10^{-6} M로 고정하여 실험하였다.

축적시간과 주사속도의 영향. 축적 시간에 따른 전류 세기의 변화를 알아보기 위하여 0.25 M NaCl 지지 전해질에서 5.0×10^{-6} M mercaptoacetic acid와 2.5 ppm Ge(IV)을 첨가한 후, 축적 시간을 10~100 초까지 변화시키면서 전극 전류의 세기를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보듯, 축적 시간은 25초 정도가 적당하였으며, 40초 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 보여 주는데 이는 40초 이후에서는 흡착은 더 이상 일어나지 않고 흡착된 착물이 수은층 속으로 침투되기 때문인 것 같다. 따라서, 본 실험에서는 축적 시간을 25초로 고정하여 실험하였다.

주사속도가 전류에 미치는 영향을 조사하기 위하여 주사속도를 10~100 mV/sec로 변화시켜 가면서 얻은 전류값의 변화를 측정하였으며, 50 mV/sec에서 분석감도와 재현성이 가장 좋았다. 본 실험에서는 주사속도를 50 mV/sec로 고정하고 실험하였다.

정밀도, 검출한계 및 정확도. 지금까지 구한 최적의 분석 조건하에서 흡착벗김 전압전류법으로 Ge(IV)을 정량하였다. Ge(IV)의 농도를 0~3.0 mg/L가

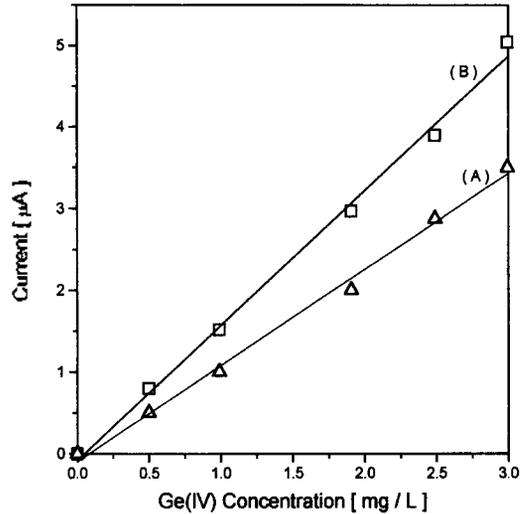


Fig. 5. Calibration curve of (a) Ge(IV), (b) Ge(IV)-Mercaptoacetic acid. condition: 0.25 M NaCl, 5.0×10^{-6} M Mercaptoacetic acid, pH 6.0.

지 변화시켜 가면서 측정한 농도와 전류 세기와의 관계를 도시한 점정선을 Fig. 5에 나타내었다. mercaptoacetic acid를 리간드로 하여 구한 점정곡선의 상관계수는 0.99였으며, 검출 한계는 0.5 mg/L 이었다. Ge(IV)의 농도를 2.0 mg/L로 고정하고 구한 상대표준편차(n=6)는 2.5%이었다.

방해이온의 영향. 흡착벗김 전압전류법으로 Ge(IV)을 정량하는데 방해효과가 예상되는 공존이온들에 대하여 조사하였다. 실험 조건은 2.5 mg/L의 Ge(IV)이 포함되어 있는 용액에 금속 이온을 일정량 첨가한 다음 Ge(IV)-mercaptoacetic acid 착물의 전류 세기 변화를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 실험 결과 Ca(II) 이온은 15 mg/L 농도가 될 때까지 첨가해도 Ge(IV)-mercaptoacetic acid 착물의 붕우리 전류 세기에 영향을 미치지 않았으며, Sm(III), La(III), Mg(II) 이온들은 10 mg/L, Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) 이온들은 2 mg/L, Cr(III) 이온은 1 mg/L 농도까지 첨가하여도 착물의 붕우리 전류 세기에 영향을 미치지 않았다. 가장 방해효과가 크게 관측된 것은 Cr(III)이온으로써 Ge(IV)의 전류 붕우리가 크게 감소되는 경향성을 보였다. 따라서, 본 연구에서는 Ge(IV)을 흡착벗김 전압전류법으로 정량하기에 앞서 방해 효과가 큰 전이금속 이온을 분리하는 실험을 하고자 하였다.

Malonic acid 농도의 영향

Ge(IV)을 흡착벗김 전압전류법으로 정량하기 위해선 용액 중에 존재하는 양이온들을 우선 제거하여야 한다. 따라서, 본 연구에서는 킬레이트 수지인 Amberlite IRC-718 을 이용하여 금속 이온들중 Ge(IV)을 선택적으로 분리하고자 하였다. 이때, 사용된 용리액으로 5×10^{-3} M의 malonic acid와 1.5 M HCl 을 이용하였다. 컬럼을 통해 용리된 용액을 흡착벗김 전압전류법으로 분석하기 위해선 malonic acid의 농도 변화에 따른 전류의 변화를 확인하여야 한다.

Ge(IV)의 농도를 2.5 mg/L, 지지 전해질인 NaCl의 농도를 0.25 M, pH는 6.0으로 일정하게 유지하고, Mercaptoacetic acid 5.0×10^{-6} M, malonic acid의 농도를 1.0×10^{-2} M ~ 1.0×10^{-5} M까지 변화시키면서 착물의 전류의 변화를 측정하였다. 측정 결과, malonic acid를 첨가하면 전류치가 약간 증가하는 경향을 보이며, 1.0×10^{-4} M 농도 부근에서 가장 큰 전류값을 나타내었다. 즉, 이와같은 실험 결과는 malonic acid를 사용하여 얻은 용리액을 흡착벗김 전압전류법으로 정량할수 있음을 보여준다.

Amberlite IRC-718 chelating resin에 의한 Ge(IV) 분리. 흡착벗김 전압전류법으로 Ge(IV)을 정량하기에 앞서 방해이온을 제거하기 위하여 Amberlite IRC-718 킬레이트 수지를 이용하여 분리하는 연

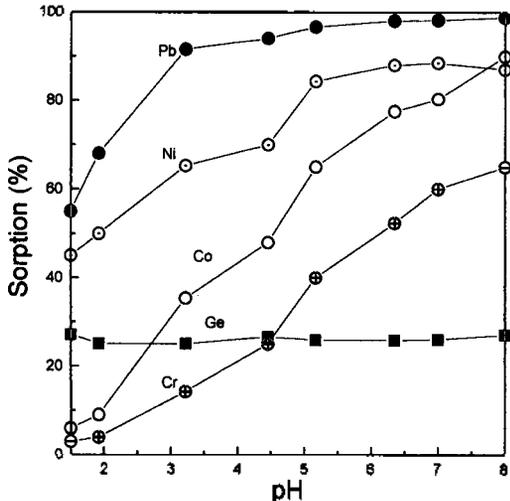


Fig. 6. Sorption capacities of metal ion on Amberlite IRC-718 chelating resin according to pH change. Metal solution: 2.5 mg/50 mL, Resin taken: 1 g, Shaking time: 24 hr

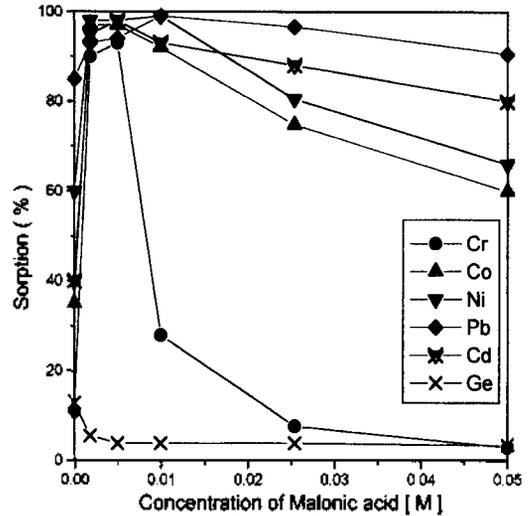


Fig. 7. Sorption capacities of metal ion on Amberlite IRC-718 chelating resin according to Malic acid concentration. Metal solution: 2.5 mg/50 mL, Resin taken: 1 g, Shaking time: 24hr, pH: 3.5

구를 하였다.

킬레이트 수지에서 pH 변화에 따른 전이금속과 Ge(IV)의 흡착능의 변화를 बै치법으로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 결과에서 보듯, Amberlite IRC-718 킬레이트 수지에 대한 금속 이온의 흡착능은 pH 3.5에서 가장 큰 차이를 보이는 반면, Ge(IV)은 pH 변화에 따른 흡착능의 변화가 없었다. 따라서, 흡착능의 차이가 가장 크게 나타나는 pH 3.5에서 전이금속과 Ge(IV)을 분리하고자 하였다.

또한, Fig. 7에는 malonic acid를 리간드로 사용하여 흡착능을 조사한 결과로 Ge(IV)를 제외한 Cr(III), Co(II), Ni(II), Cd(II) 그리고, Pb(II) 이온 모두 5.0×10^{-3} M malonic acid 농도에서 Amberlite IRC-718 킬레이트 수지에 대한 흡착능이 매우 증가함을 알수 있다. 따라서, 본 연구에서는 malonic acid의 농도를 5.0×10^{-3} M로 고정하여 금속 이온으로 부터 Ge(IV)를 분리하는 실험을 하였다. Cr(III), Co(II), Ni(II), Pb(II)와 Ge(IV)이 각각 2.5 mg 포함된 혼합 용액 25 mL를 pH가 3.5가 되도록 조절한 후 수지에 흡려 넣고, 5.0×10^{-3} M malonic acid용액 100 mL와 1.5 M HCl 용액을 250 mL를 단계적으로 흡려 넣은 후, 용출액을 25 mL씩 받아서 각 분액에 함유되어

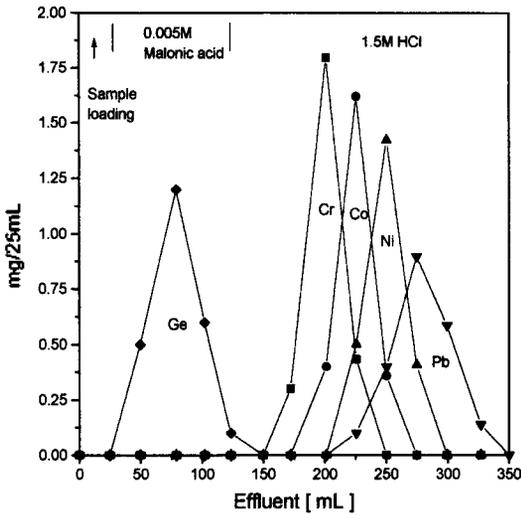


Fig. 8. Elution curve of Ge(IV), Cr(III), Co(II), Ni(II) and Pb(II). Loading: 2.5 mg of Cu(II), Cr(II), Co(II), Ni(II) and Pb(II) in 25 mL, pH 3.5 Elution: 1.0×10^{-3} M Malonic acid and 1.0 M HCl solution.

있는 Ge(IV)의 농도는 흡착벚김 전압전류법으로, Cr(III), Co(II), Ni(II) 그리고 Pb(II)의 농도는 원자 흡수분광법으로 분석하여 작성한 용리 곡선은 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서 보듯, Ge(IV)을 흡착벚김 전압전류법으로 정량하는데 방해 이온으로 작용하는 몇 개의 금속 이온들을 Amberlite IRC-718 킬레이트 수

지를 사용하여 간단히 제거할 수 있었다.

인 용 문 헌

1. 柳炳昊, "癌을 일으키는 식품, 예방하는 식품", 慶星大學校 出版部: pp 284-286.
2. Luke, C. L.; Campbell, M. E. *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 1273.
3. Hillebrant, A.; Hoste, J. *Anal. Chim. Acta* **1958**, *18*, 569.
4. Skogerbae, R. K.; Bejmuk, A. P. *Anal. Chim. Acta* **1977**, *94*, 297.
5. Min, Y.; Shimomura, S.; Ota, N. *Anal. Chim. Acta* **1979**, *109*, 253.
6. (a) Thompson, M.; Pahlavanpour, B. *Anal. Chim. Acta* **1979**, *109*, 251. (b) Eckhoff, M. A.; McCarthy, J. P.; Caruso, J. A. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 165. (c) Ward, A. F.; Marciello, L. F.; Carrara, L.; Luciano, U. J. *Spectrosc. Lett.* **1980**, *13*, 803.
7. Sun, C.; Gao, Q.; Liu, L. *Talanta* **1995**, *42*, 881.
8. Kim, I. K.; Chun, H. J.; Jeong, S. I.; Park, S. W.; You, J. H. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, *37*, 943.
9. Sohn, S. C.; Park, Y. J.; Joe, K. S. *J. Korean Chem. Soc.* **1997**, *41*, 590.
10. Amehn, B. G. *Zh. Anal. Khim.* **1984**, *39*, 1436.
11. Nazarenko, V. A.; Antonovich, V. P. *Geol. Khim. Biol. Nauki.* **1985**, *3*, 45.
12. Nazarenko, V. Yu. *Zh. Anal. Khim.* **1985**, *40*, 823.