

Differential Pulse Polarography에 의한 무기물 시료 중 Germanium의 미량 분석에 관한 연구

신호상[†] · 오윤숙 · 신학수

한국수도연구소

(1996. 5. 28. 접수)

A Study on the Trace Analysis of Germanium in Inorganic Matrices by Differential Pulse Polarography

Ho-Sang Shin[†], Yun-Suk Oh and Hak-Soo Shin

Korea Water Works Institute, Seoul

(Received May 28, 1996)

요약 : 무기시료 중에 게르마늄의 DPP에 의한 미량 분석법이 연구되었다. 1, 2, 3-트리하이드록시벤젠이 함유된 과염소산 용액 중에 게르마늄(IV)의 환원 피크가 $-0.45V$ (기준전극 $Ag/AgCl$)에서 나타났고, 이 피크의 높이는 농도에 직선성을 보였다. 게르마늄 분석시에 감도 및 정밀도에 영향을 주는 인자들이 조사되었고, 최적 조건하에서 검출한계는 $1ng/m$ 였다. 무기물 시료들은 potassium pyrosulfate를 사용한 용융법으로 분해하였다. 게르마늄 검출시 $Se(IV)$, $Pb(II)$, $As(III)$ 의 간섭에 대한 조사가 있었고, 이들 간섭은 $10M HCl$ 용액 중에서 CCl_4 로 추출함으로써 해결할 수 있었다. 무기물 시료들(Pb bf. dust, Cu bf. dust, 편마암, Cu anode slime) 중의 게르마늄 함량은 위의 방법으로 정량되었다.

Abstract : Analytical method for the determination of trace germanium in inorganic matrices by differential pulse polarography(DPP) was studied. The reduction peak of germanium(IV) in perchloric acid solution containing 1, 2, 3-trihydroxy benzene appeared at $-0.45V$ (vs. $Ag/AgCl$) and the peak current for germanium complex varied linearly with concentration variation. Factors affecting sensitivity and precision for germanium quantification were studied and detection limit under the investigated parameters was $1ng/ml$. Inorganic samples were decomposed by fusion with potassium pyrosulfate. Serious interferences of $Se(IV)$, $Pb(II)$, $As(III)$ for the determination of germanium were discussed. Interferences of these elements could be avoided by extraction of germanium from decomposed matrices by CCl_4 in $10M HCl$ solution. The germanium contents of inorganic samples(Pb bf. dust, Cu bf. dust, gneiss, Cu anode slime) were determined by the above method.

Key words : Germanium, DPP, Trace analysis, Inorganic samples

1. 서론

시료 중의 극미량 게르마늄 분석법으로는 phenylfluorone 및 ortho hydroxycarbonyl ring 생성그룹을 이용한 비색분석법이 알려져 있으나¹⁻³, 분석시마다 시약을 만들어야 하며 시료 미분해물로 인한 흡광도 측정에 방해가 심하고, 측정을 단시간내에 마쳐야 한다는 단점 뿐 아니라 정량농도 범위가 10ng/mL에서 60ng/mL로 좁아 분석에 어려움을 주고 있다. 또한 원자흡수분광광도법에 의한 게르마늄의 고감도 분석법이 발전되었으나⁴, 게르마늄 흡수파장에서 matrix 영향이 매우 크며 재현성이 좋지 않다. 그밖에 수소화물 생성에 의한 gas chromatography⁵와 inductively coupled plasma emission⁶, 중성자 방사화학분석법 등이 알려져 있으나 감도가 낮고 분석에 장시간이 걸리며 장치가 비싸고, 취급상의 어려움 등 여러 가지 단점이 있다.

게르마늄의 전기화학적 분석방법은 DC 및 AC polarography에 의한 분석과 oscillopolarography에 의한 분석이 보고된 바 있으나 감도가 매우 낮은 편이다. 또한 알칼리 용액에서 DPP에 의한 게르마늄 분석연구가 발표되었는데, 이 방법은 게르마늄 100ppb 이상의 농도 정량에 적합하다.^{7,8}

한편, 게르마늄과의 착물형상을 이용한 게르마늄 정량법이 발표되고 있는데, 그 중에서 gallic acid⁹, pyrocatechol¹⁰, 3,4-dihydroxybenzaldehyde¹¹, pyrogallol tannic acid¹⁴를 이용한 방법이 대표적이며, 3,4-dihydroxybenzaldehyde를 이용한 경우에는 검출한계가 1ppb로 발표되었고 다른 경우는 모든 검출한계가 50ppb 이상이였다. 또한 위의 모든 경우 실제 시료에의 응용이 부족하여 시료처리법에 보다 많은 연구가 필요하다.

본 연구에서는 DPP법을 이용하여 여러 무기물 시료 중에 극미량으로 존재하는 게르마늄에 대한 정량법을 개발하고자 시도하였다. 여러 지지전해질 및 pH 변화에 따른 게르마늄의 환원 피크를 조사하였고, 이러한 게르마늄의 피크를 정량에 이용할 수 있는 방법을 검토하였다. Pyrogallol 존재하에 HClO₄ 용액에서 Ge(IV)의 전기적 환원을 검토하였으며, 특히 HClO₄ 및 pyrogallol의 농도가 감도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 실제 무기시료의 분해방법 및 matrices로부터 게르마늄의 분리법을 조사하였으며, 각각의 방법

으로 분리된 시료로부터 게르마늄의 회수율을 구하였다. 위의 확립된 분석절차에 의해 여러 무기물 시료 중에 포함된 게르마늄의 양을 조사하였으며, 각각의 분석절차에 대한 정확도를 논하였다.

2. 실험방법

2.1. 측정기기 및 장치

본 연구에서 사용한 polarography는 PAR(EG & G Princeton Applied Research, Inc.) Model 384 Polarographic Analyzer와 작업전극으로 PAR Model RE-0082 Static Mercury Drop Electrode(SMDE)였으며, 플라로그래프의 기록은 PAR Model RE-0082 Digital Plotter를 이용해서 얻었다. 이 장치에 기준전극으로 Ag/AgCl 전극(KCl 포화)을 사용하였고 대조전극으로 Pt wire를 사용하였다. pH 측정을 위해 Orion Research Model 701 A digital ionalyzer를 이용하였고 모든 측정은 20±1°C에서 이루어졌다. 용액 중의 산소를 제거하기 위해 사용한 질소가스는 99.999%의 고순도가스를 이용하였으며 zinc amalgam을 포함하는 산성 vanadate 용액을 통과시켜 cell 내로 주입시켰다. 표준용액의 첨가는 5, 20, 25, 50μl Eppendorf Micropipettes(Sharf Co EL-5103)을 사용하였다. 본 실험에서는 유리용기를 6M HNO₃에 하루 이상 담가 두었다가 세척하여 사용하였다.

전 실험과정에서 사용한 시약은 특별히 언급되지 않은 한 모두 분석용 시약이었다. 사용한 물은 mixed bed ion-exchange column과 0.2μm membrane filter 및 charcoal column을 갖춘 탈이온수(Nano Pure Water Purification System, Milliport Co. MILLI-RO 4, 저항 : 15MΩcm 이상)였다. 수은은 세번 증류된 시약용 수은을 pin 구멍을 낸 거름종이에 통과시켜 표면의 찌꺼기와 산화물을 제거한 후, 유리관 장치 안에 2M 질산을 넣은 후 수은을 흘려 5회 이상 세척한 후 사용하였다. 사용된 표준용액들은 순도 99.9% 이상(GeO₂ : electronic grade 99.999%, SeO₂ : Baker's analytical reagent 99.9% 등)의 시약을 NaOH 용액에 녹인 후, 염산을 사용하여 pH 3으로 조절한 후 필요한 농도로 묽혀 사용했다. Pyrogallol은 공기 산화를 방지하기 위해 검량하기 직전 cell 안에 넣어 사용하였다.

2.2. 시료분석

본 연구에서 분석 대상 무기물시료인 편마암은 전남 남원 소재 남원광산의 특정 위치의 광석을 의뢰받아 사용하였다. Cu anode slime은 copper 전기분해시 음극에 생기는 전해부산물이고, Pb bf. dust와 Cu bf. dust는 Pb 및 Cu 광석 제련시 blast furnace에서 생기는 부산물로, 건조 후 분말시료로 만들어 사용하였다.

분말시료 약 0.04~0.10g을 정확히 잴 다음 수분이 완전히 제거된 자제 crucible 내에 넣고 $K_2S_2O_7$ 약 2g을 넣어 섞은 후 $K_2S_2O_7$ 약 1g을 추가한 다음 표면을 덮는다. 이 혼합물을 propane gas를 사용한 bunsen burner에서 가열시켜(약 5분 소요) 완전히 용융시킨다. 용융된 시료를 서서히 식힌 후 소량의 물과 HCl로 녹여 분리조작에 들어간다.

2.3. 용매추출법에 의한 분리 및 측정

분해된 시료용액에 HCl의 농도가 10M이 되도록 조절하여 분액 깔때기에 넣은 후 CCl_4 30mL를 넣어 약 2분간 흔들어 준다. 두 상이 완전히 분리되면 수용액층은 버리고 CCl_4 층을 다른 분액 깔때기에 옮긴 후 약 20mL의 0.1M HCl로 사염화탄소층의 게르마늄을 역추출한다. 수층(위의 층)을 25mL 부피플라스크에 받은 후 눈금까지 물혀 DPP법으로 정량한다.

최종 측정용액 25mL 중 10mL를 정확히 취하여 폴라로그래피 cell 내에 넣은 후 pyrogallol 약 0.13g과 magnetic bar를 함께 넣는다. 여러 측정인자(Table 1)를 입력시킨 후 산소를 제거하기 위해 약 4분 동안 질소 purging을 시킨다. 위의 조건하에서 측정된 피크 전류와 표준용액을 일정량 첨가하여 얻어진 전류로부터 시료 중의 게르마늄을 정량한다.

Table 1. Operating conditions for DPP

Parameter	Condition
Purging time	240s.
Solution stirring rate	700rpm
Potential scan rate	2mV/s.
Potential scan direction	Cathodic
Pulse height	50mV
Drop time	1drop/sec
Initial potential	-0.25V(vs. Ag/AgCl)
Final potential	-0.70V(vs. Ag/AgCl)

3. 결과 및 고찰

3.1. 게르마늄의 polarogram

게르마늄의 전기화학적 정량법은 저하 수는 전극에서의 환원조건이 확립된 이후 계속 발전되어 왔으며, 전기화학적 정량법에는 Ge(IV) 환원 피크를 이용하는 방법이 있다. Ge(IV) 환원 피크는 Ge(II) 환원 피크보다 감도가 좋고 이용하기에 편리해 본 실험에서는 Ge(IV) 환원 피크를 게르마늄 정량에 이용하기 위해 조사하였다.

한편, pyrogallol 존재하에 산성 용액에서 게르마늄 환원 피크 전위는 -0.45V(vs. Ag/AgCl)로 바탕선에 영향을 받지 않는 예리한 피크를 얻을 수 있었다.

3.2. 산 농도의 영향 검토

산 농도 변화에 따르는 Ge(IV) 피크 전류의 변화를 Fig. 1에 도시하였다. 여기에 게르마늄과 pyrogallol의 농도 및 다른 변수들은 일정하게 고정시켰다. 실험결과 산(여기서는 $HClO_4$)의 농도가 커질수록 피크 전위는 음극으로 이동하였다. 한편, 피크 전류 변화는 산 농도 $10^{-1}M$ 까지 지속적인 증가를 보였고 그 이상의 산 농도에서는 감소하였다.

본 실험에서 선택한 산 농도는 감도가 좋을 뿐 아니라 시료를 처리하기에 편리한 농도를 선택하였으며 $10^{-2}M$ 에서 2M 사이의 농도가 적합함을 알 수 있었고, 1M 산 농도를 최적 농도로 선택하였다.

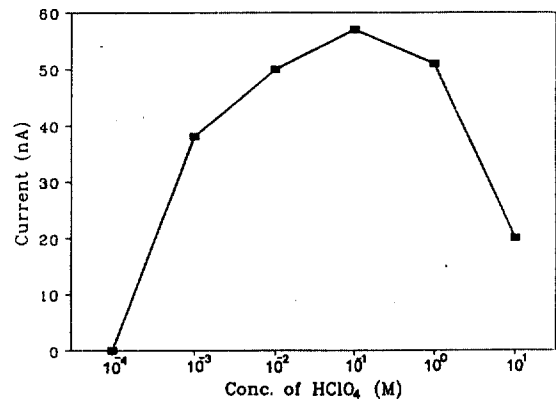


Fig. 1. Ge(IV) current changes as function of $HClO_4$ concentration.

Ge(IV) : 50ppb, pyrogallol : 0.1M, scan rate : 2mV/s., pulse height : 50mV, drop time : 1 sec.

3.3. Pyrogallol 농도의 영향 검토

Ge(IV)의 정량을 위해 착화시약으로 사용한 pyrogallol의 적정 농도를 알기 위해 pyrogallol의 농도를 변화시키면서 Ge(IV) 피크 전류 변화를 조사하였으며 그 결과는 Fig. 2에 도시하였다. 이 때 1M HClO₄를 지지 전해질로 사용하였고 게르마늄 농도는 50ppb였으며 다른 변수들도 일정하게 고정시켰다.

실험결과 pyrogallol의 농도가 증가함에 따라 피크 전류 변화도 증가하였으며 pyrogallol 3.5×10⁻²M 이상의 농도에서는 전류 변화가 없었다. 따라서 본 연구에서는 0.1M의 농도를 택하여 게르마늄 정량에 이용하였다.

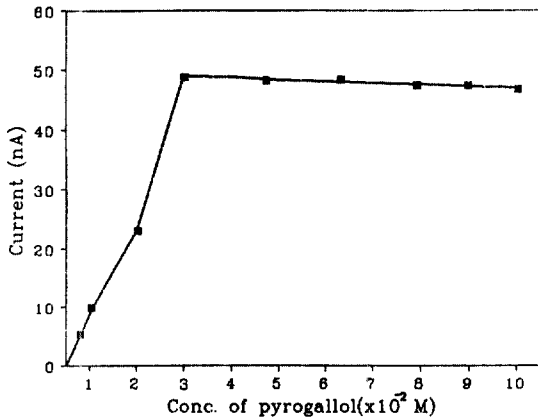


Fig. 2. Peak current of Ge(IV) pyrogallol complex as function of pyrogallol concentration.

Electrolyte : 1M HClO₄, 10ml, Ge(IV) conc. : 50ppb, scan rate : 2mV/sec, pulse height : 50mV, drop time : 1 sec.

3.4. 게르마늄(IV)의 DPP 검량선 및 검출한계

게르마늄(IV)의 농도 3ppm까지의 검량선을 작성하였다. 보통 무기시료 중에 존재하는 게르마늄의 양은 낮은 농도에서부터 높은 농도에 이르기까지 넓은 농도 범위로 존재하며, 이 범위의 검량선을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 게르마늄은 넓은 농도범위에서도 직선성이 매우 좋음을 알 수 있다. 이때의 직선식은 $y=1.012 \times 10^2 x + 0.026$ 이었다.

Alara과 Vittori는 전기화학에서 검출한계를 피크가 측정할 수 있을 정도의 폭(width)을 갖고 바탕선에 영향 없이 정확한 피크 전류를 갖는 농도로 정의하였다.¹¹

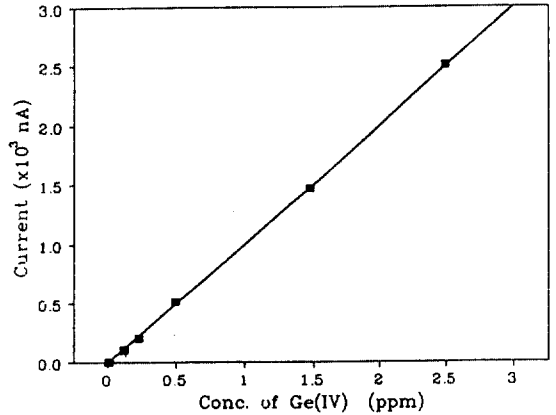


Fig. 3. Calibration curve of germanium(IV) by differential pulse polarography.

Supporting electrolyte : 1M HClO₄+0.2M pyrogallol, scan rate : 2mV/s, pulse height : 50mV, drop time : 1 sec.

본 실험조건에서 위의 방법에 의해 구한 검출한계는 약 1ppb였다.

3.5. 공존원소의 영향 및 분리

시료 중에 공존할 수 있는 원소들(lead(II), copper(II), cadmium(II), arsenic(II), antimony(III), selenium(IV), tellurium(IV), zinc(II) 등)의 게르마늄 정량에 대한 영향을 조사하였다. 이들 원소 중 게르마늄의 피크와 인접하여 정량에 방해하는 원소는 Pb(II), Se(IV), As(III)이며, Mo(IV)은 과량 존재하지 않으면 게르마늄 정량에 영향을 주지 않는다. 이들 원소의 피크 전위는 As/AgCl 기준 전극에 대해 Pb(II)는 -0.40 volt, Se(IV)은 -0.46 volt, As(II)은 -0.50 volt, Mo(IV)은 -0.34 volt였다.

Table 2에는 게르마늄(IV)의 농도가 50ppb일 때 Ge 농도의 20배인 1ppm의 공존 원소들이 게르마늄 정량에 영향을 주는 정도를 조사한 결과를 나타내었다.

여기서 양의 상대오차를 나타낸 값들은 피크의 겹침에 의해 본래의 피크 전류보다 크게 계산되었기 때문이며, 음의 상대오차는 바탕선이 증가되어 피크 전류 값이 작게 계산되었기 때문이다. Table 2로부터 Cu(II), Te(IV), Zn(II), Sb(III), Fe(II)는 게르마늄의 정량에 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

Table 2. Interferences of Pb, Se, As, Mo, Zn, Fe, Cu, Te and Sb for Ge determination in 1M HClO₄ containing 1M pyrogallol.

Ge(IV) (ppb)	Interfering elements (1ppm)	Current(nA)	Relative error(%)
50	—	5.0×10^1	0
	Pb(II)	32.0×10^1	+540
	Se(IV)	23.5×10^1	+370
	As(III)	4.1×10^1	-18
	Mo(VI)	4.7×10^1	-6
	Zn(II)	4.9×10^1	-2
	Fe(II)	4.9×10^1	-2
	Cu(II)	5.0×10^1	0
	Te(IV)	5.0×10^1	0
	Sb(III)	5.0×10^1	0

3.6. Matrices로부터 용매추출법에 의한 게르마늄의 분리

금속원소들과 추출할 수 있는 착물을 형성하는 알려진 많은 시약들(예로 8-hydroxy quinoline, dithizone, dithio cabamate 등)은 게르마늄을 완전히 추출할 수 있는 어떤 착물도 형성하지 않아 정량분석에 응용하기 어렵다.¹⁵ 그러나 germanium halides는 게르마늄을 추출하기 위해 많이 이용되고 있으며, 특히 germanium tetrachloride에 의한 추출법은 간단하면서도 회수율이 좋은 것으로 알려져 있다. Siekierski와 Oszer는 여러 극성 또는 비극성 용매를 사용하여 염산으로부터 germanium tetrachloride로의 추출에 대한 분리상수를 조사하여 발표하였으며¹⁵, 이 때 가장 선택적으로 분리상수가 큰 용매는 비극성 유기용매인 사염화탄소임을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 사염화탄소로 게르마늄을 분리하는 최적 조건을 조사하였다.

먼저 염산의 농도에 따르는 CCl₄로부터 GeCl₄의 추출비를 조사한 결과 8M 이상의 염산으로부터 게르마늄의 추출이 거의 100% 이루어지고 있어 이를 다시 물로 역추출하여 검량에 이용할 수 있음을 알 수 있었다. 본 실험에서는 10M HCl 용액을 이용하였으며, 이 때 게르마늄 10 μ g을 CCl₄로서 1회 추출하여 얻은 회수율 및 재추출하여 얻은 회수율을 비교하여 Table 3에 나타내었다. 이 때의 전류는 1M HClO₄ 10mL로 최종 용액을 조절하여 검량한 값이며, No.1은 위와 같은 검량조건하에서 게르마늄 1 μ g을 추출과정 없이 직접 검량한 값이다. 위의 결과에서 추출은 1회로서도 만족할 만한

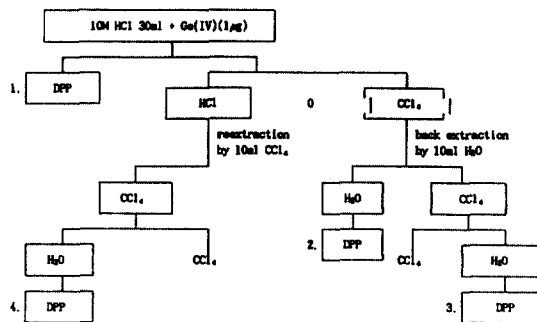


Table 3. Recovery test of Ge(IV) by the extraction method.

No.	Current(NA)	Recovery (%)
1	1.057×10^2	100.0
2	1.044×10^2	98.9
3	0.1×10^0	0.1
4	0.2×10^0	0.2
SUM(2+3+4)	1.047×10^2	99.2

회수율을 보임을 알 수 있다. 한편, 대부분의 원소의 CCl₄ 용매 추출법에 의한 분리상수값은 매우 작아서(예, tin(IV) : 10^{-5} , antimony(II) : 10^{-4} , antimony(V) : 10^{-3} , selenium(IV) : 2×10^{-4} , tellurium(IV) : 5×10^{-5} , boron : 2×10^{-5} , mercury(II) : 2×10^{-5} 등) 거의 추출되지 않는다.¹⁵ 그러나 As(III)은 약 10% 이

하의 회수율을 보이거나 As(III)이 많은 시료의 경우 사염화탄소층을 10M 염산용액으로 씻음으로써 Ge으로부터 거의 완전한 분리가 가능하며, 미량 존재하는 As(III)(50ppb 이하)는 본 DPP 조건에서 Ge 검량에 영향을 주지 않는다. 따라서 carbon tetrachloride에 의한 게르마늄 추출법은 매우 선택적이며 회수율이 좋은 방법으로 무기시료에 적용하기에 적합하다.

3.7. 시료의 분해

무기체시료의 분해법은 시료의 특징과 성분에 따라 선택되어지나 가장 일반적으로 알려져 있는 방법은 nitric acid+phosphoric acid+hydrofluoric acid의 혼산을 이용한 방법이다. 이 방법은 완전 분해방법으로 적당치 않으며 장시간이 필요하다는 단점이 있다. 또한 fusion에 의한 몇몇 분해방법이 알려져 있으며 그 중 sodium hydroxide로 시료를 용융시킨 후 hydrogen sulfide로 침전시켜 중량법에 의해 검출하는 방법이 보고된 바 있으며 이 방법은 오랜 시간이 소비된다는 점을 차지하고도 많은 양의 시료를 사용해야 하는 단점이 있다. 또한 sodium carbonate로 백금 도가니에서 용융시키는 방법이¹⁶ 보고된 바 있으며 이 방법은 시료분해 시간이 짧고 고감도 분석이 가능하나 백금 도가니와 합금을 형성하는 원소를 포함하는 시료는 이용할 수 없다는 단점이 있다.

본 실험에서는 potassium pyrosulfate(K₂S₂O₇)을 이용하여 자체 도가니에서 용융시킴으로써 시료를 완

전 분해할 수 있었으며, 이 방법은 분해시간이 매우 짧은 점(약 5분)과 특별한 장치를 필요로 하지 않으며 재현성이 좋다는 점이 특징이다. 또한 분석조건들이 고감도 분석에 용이하기 때문에 시료의 양을 약 0.05~0.1g의 소량을 취하여도 좋은 결과를 얻을 수 있다.

Table 4는 시료 Cu anode slime 약 0.1g과 0.05g을 취하여 분석한 결과를 비교한 값이며, 0.05g을 취한 경우의 분석값과 0.1g을 취한 경우의 분석값의 차이가 없음을 알 수 있고, 시료의 양을 0.05g으로 적은 양을 취하여도 좋은 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 이 때의 polarogram은 Fig. 4에 나타내었다.

또한 원 시료에 게르마늄 1.5, 3.5, 4.5μg을 각각 첨가하여 K₂S₂O₇ 용융절차를 밟아 용매추출법으로 분리하여 회수율을 조사한 결과를 Table 5에 수록해 놓았다.

이 방법에 의한 회수율은 매우 좋은 값을 보이며 위의 분해법은 산분해로서 완전분해되지 않는 무기시료에 특별히 우수성을 보이고 있다.

본 분석에서 사용한 무기물 시료는 Cu 또는 Pb가 주성분으로, 기타 금속 원소들이 다량 포함되어 있다. 따라서 무기물 시료로부터 이온교환수지에 의한 게르마늄 분리는 교환용량에 한계가 있기 때문에 용용키 어려우며 CCl₄ 용매추출법에 의한 분리법이 적당함을 알 수 있었다. 따라서 K₂S₂O₇에 의해 용융되어진 시료는 용매추출법에 의해 게르마늄을 분리하여 HClO₄ 1M이 되게 조절하여 DPP로 정량하였다.

무기물 시료 중의 게르마늄 분석의 전 과정에 소비

Table 4. Ge contents in copper anode slime.

No.	Sample weight(g)	Ge found (μg)	Ge contents(μg/g)
1	0.0463	2.48	53.5
2	0.0534	2.75	51.5
3	0.0445	2.26	51.5
4	0.0550	2.75	50.0
5	0.0542	2.75	50.7
6	0.1130	5.90	52.2
7	0.1044	5.40	51.7
Mean ± S.D.	—	—	51.6 ± 1.0

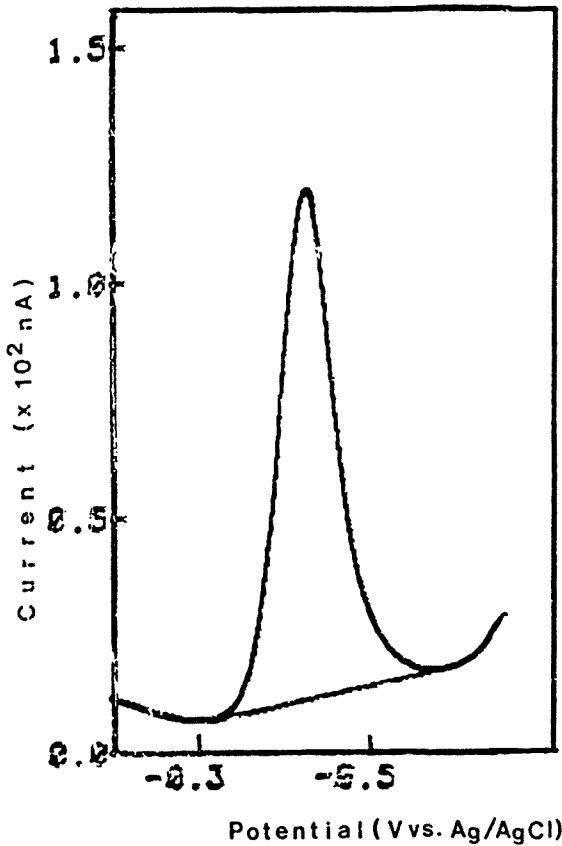


Fig. 4. Differential pulse polarogram of sample(copper anode slime ; 0.5g) in 1M HClO₄+0.2M pyrogallol solution.

Scan rate : 2mV/sec, pulse height : 50mV, drop time : 1 sec.

되는 시간은 30분으로, 짧은 시간 동안에 분석이 가능한 것이 본 시료 분석법의 특징이다.

게르마늄 분석에 선택한 시료는 copper slime, Pb. bf. dust, Cu. bf. dust, 편마암 등이며, 시료 처리의 전

과정에 대하여 Fig. 5에 요약하였다.

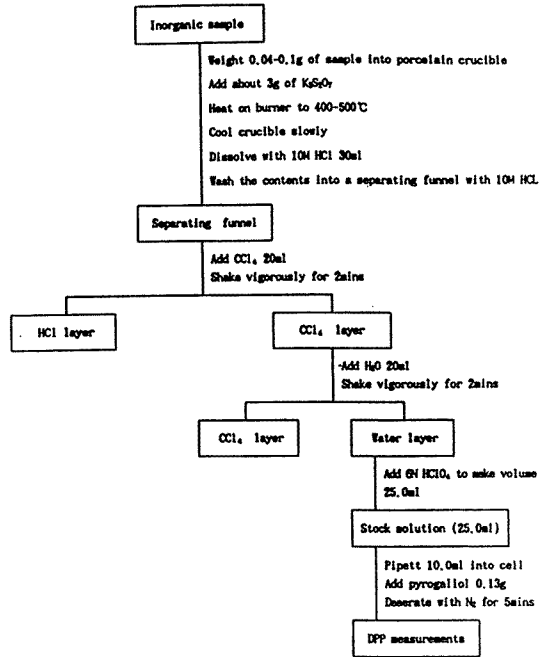


Fig. 5. Flow diagram for the determination of germanium in inorganic matrices.

과정에 대하여 Fig. 5에 요약하였다.

3.8. 본 분석방법의 정확도 및 정밀도와 여러 시료 분석결과

본 연구에서는 시료의 분석량 및 분석 일시를 달리 하여 분석한 후 상대표준편차를 비교함으로써 정밀도를 조사하였고 게르마늄 표준용액을 첨가한 시료를 분석한 결과 및 시료만의 분석결과로부터 정확도를 조사하였다.

일반적으로 실험실간의 공동연구에서 오는 분석값

Table 5. Effects of sample decomposition by fusion method on the recoveries to germanium

Sample weight(g)	Ge added, μg	Ge theor*. ($\mu\text{g/g}$)	Ge found ($\mu\text{g/g}$)	Recovery (%)
Cu Anode Slime 0.0445	—	—	51.6	—
Cu Anode Slime 0.0401	1.5	89.0	90.0	101
Cu Anode Slime 0.0403	3.0	126.0	124.1	98
Cu Anode Slime 0.0412	4.0	160.9	159.7	99

* Calculated from {added weight of Ge(μg) / sample weight(g) + 51.6($\mu\text{g/g}$)}

Table 6. Analytical data of germanium in some inorganic samples.

Sample	Analytical results of Ge		
	Ge contents, (ppm)	mean ppm	S. D. ppm
Pb. bf. Dust	11.0		
Cu. bf. Dust	6.5		
Gneiss	8.0		
Cu. Anode Slime	53.5, 51.5, 51.5, 50.0, 50.7, 52.2, 51.7	51.6	1.0

에 대한 정밀도는 다음 식과 같이 표시된다.¹⁶⁾

$$CV(\%) = 2^{(1-0.5 \log C)}$$

여기서 C는 10의 지수로 표시된 농도이고(예를 들면 1ppm = 10^{-6}), CV는 상대표준편차를 나타낸다.

본 실험에서 사용한 무기물시료의 경우 게르마늄 농도가 0.5~60ppm 범위를 가지므로 실험실간의 상대표준편차는 4.3~12.0%의 범위가 되어야 한다. 한편, 본 실험의 결과(Table 4와 6)에서 알 수 있는 바와 같이 무기물 시료에 표준용액을 첨가하여 분석한 결과 표준편차는 1.0 μ g/g이며, 상대표준편차는 1.8%였다. 따라서 본 연구에서 분석된 결과는 위의 방법에 제안된 허용오차보다 훨씬 작은 상대오차를 보이고 있어 정확도 및 정밀도 모두 우수함을 알 수 있다.

Table 6은 무기물 시료 4가지 중에 포함되어 있는 게르마늄 함량의 결과이다.

4. 결론

본 연구는 무기물 시료 중에 미량 내지 극미량 포함된 게르마늄의 양을 신속하고 정확하게 분석하는 방법을 개발하기 위해 differential pulse polarography법을 적용하였다. 그 결과 지지 전해질 0.1M pyrogallol+1M HClO₄인 경우 Ge(IV)은 0.45 volt(vs. Ag/AgCl)에서 환원 피크를 보이며, 피크 전류는 Ge(IV)의 농도에 정확히 비례하였다.

피크 전류에 대한 측정 인자의 영향을 조사하였으며, 확립된 측정 조건에서 Ge(IV) 농도는 1ppb까지 극

미량 분석이 가능하였다.

위의 확립된 방법에 의해 무기질 시료(예 ; Copper Anode Slime, Pb. Bf. Dust, Cu. Bf. Dust, 편마암)에 대해서 Ge 함량을 조사하였으며, 그 결과 모두 정확도가 우수함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. X. Guanghui and L. Lingyung, "Encyclopedia of Analytical Science," Vol. 4, p.1935, A. Townshend, Ed., Academic press, London, UK, 1995.
2. K. Kult, *Analyticka Chemie*, a review(1986).
3. S. Hanxi, W. Zhenging and X. Guanghui, *The Analyst*, **112**, 887-889(1987).
4. M. Ruihua, *Yangkuangceshi*, **10**, 221-225(1991).
5. R. K. Skogerboe and A. P. Bezmak, *Anal. Chim. Acta.*, **109**, 253(1979).
6. M. Thompson and B. Pahlavanpour, *Anal. Chim. Acta.*, **109**, 251(1979)/
7. H. W. Nürnberg, *Anal. Chim. Acta.*, **164**, 1-21(1984).
8. C. M. G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta.*, **250**, 265-276(1991).
9. N. S. Odobesku and L. S. Kopansaya, *Ser. Biol. Khim. Nauk.*, **5**, 63-67(1980).
10. H. P. Tuan and Y. Y. Wang, *Fen Hsi Hsueh*, **6**(6), 486(1978).
11. A. M. S. Alam, O. Vittori and M. Porthault, *Anal. Chim. Acta.*, **102**, 113(1978).
12. N. S. Odobeska, L. S. Kopanskapa, *Ser. Biol. Khim. Nauk.*, **5**, 63(1980).
13. J. C. McCrory and J. M. Rosamilia, *Anal. Chim.*

- Acta.*, **142**, 231(1982).
14. Y. J. Yun, D. Jeong and M. O. Namgung, *J. Kor. Soc. Anal. Sci.*, **8**(2), 171(1985).
15. V. A. Nazarenko, "Analytical Chemistry of Germanium", D. Slutzkn, Ed., John Wiley and Sons, New York, USA, 1974.
16. W. Horwitz, *Anal. Chem.*, **54**, 67A(1982).