

## 金 合金中의 게르마늄 分析을 爲한 微分 펄스 폴라로그래피법

俞 光 植·黃 吉 男\*

化 學 科

(1986. 9. 30. 접수)

### 〈要 略〉

微량의 게르마늄을 gallic acid 와 착물을 형성시킨 다음에  $10^{-7}$ M Ge 를 分析할 수 있는 폴라로그래피법을 개발하였다. 게르마늄의 微分펄스폴라로그람은 0.1M KCl 용액에 0.02M 濃度の gallic acid 를 가하고 pH 를 1.0이 되도록 조절된 지지 전해질에서 얻었다. Gallic acid 의 濃度は 게르마늄의 約 10,000倍 以上일때 Ge(IV)의 각분이 完성되고 만족한 환원전류를 얻을수 있었다.

게르마늄이 銲과 共存할 때는 銲의 환원과가 Ge(IV)의 것과 중첩되어 분리정량이 불가능하므로, 하이드라진을 가하여 Au(III)를 金屬으로 환원 제거 시키므로서 銲함금중의 게르마늄 分析이 可能하였다.

As(V), Sn(IV), Sb(V), Fe(III), Mo(III), In(III) 및 Cd(II) 등은 게르마늄분석에 영향을 미치지 않지만 Pb(II)는 방해하였다.

---

## Differential Pulse Polarographic Method for the Determination of Germanium in Gold Alloy

Yoo, Kwang-Sik · Hwang, Kil-Nam

Dept. of Chemistry

(Received September 30, 1986)

### 〈Abstract〉

A polarographic determination method of trace amount of germanium has been developed by using gallic acid as complexing agent for  $10^{-7}$ M range of Ge.

The polarogram of germanium was obtained in the supporting electrolyte of 0.1M KCl containing 0.02M gallic acid which was adjusted the pH to 1.0.

Germanium-gallic acid complex seemed to be completed at the concentration of gallic acid over 10,000 times of germanium concentration and gave satisfactory reduction current of Ge(IV).

The simultaneous determination of germanium and gold was impossible because of the overlapping of the two polarographic waves at the condition.

The addition of hydrazine hydrate, however, made it possible to [determine germanium in the presence of gold(III)]. As(V), Sn(IV), Sb(V), Fe(III), Mo(III), In(III) and Cd(II) do not interfere for the germanium determination, but lead(II) does.

---

\* 서울대학교 人學院 化學科

## I. 序 論

1871년에 Mendeleev가 "Eka-Silicon"이라고豫測했는 게르마늄(Ge)은 15年後에 Winkler에 의하여 本元素로 確認되었다.

이것은 鑛物中에 主成分으로서 産出되는 巖滲는 매우 少하고, 他 金屬은 희수안때나 혹은 연탄새로부터 富集물로 얻어지고 있으며, "더 정제법(Zone refining)에 의하여 精製된다.

이 세르마늄은 白血球 形成時에 보조역할을 하고 血中の 케르그로빈의 증가에 기여하고 있다는 最近의 報告가 있으며, 生體內에도 0.1~1ppm 程度로 包含되어 있으므로 生體의 必須의인 微量金屬成分으로 推測되고 있는 元素<sup>(1)</sup>이다.

세르마늄은 鎔, 폴리크리 및 金等과 特殊合金 製造에 利用되고, 半導體 및 光學유니 産業에 重要한 元素로 活用되면서 感度의 正確性이 높은 分析方法이 要請되고 있다.

Mirzoyan 등<sup>(2)</sup>은 吸光度法을 利用하여 세르마늄을 메틸렌블루-12-molybdogermanate로 착물을 형성시켜서 0.007~1.2ppb의 微量濃度の Ge를 分析한바 있지만 試劑의 방해가 심격함을 보였다. 또한 Shizo와 Takeuchi<sup>(3)</sup>는 Ge(IV)-phenyl fluorone 착물을 利用하여 낮은 濃度の 세르마늄을 分析하였지만 測定할 수 있는 濃도범위가 좁은 단점이 었 보였다.

原子吸收分光法<sup>(4,5)</sup>에 의한 結果는 再現性이 좋지 않거나 매트릭스의 영향을 받고있는 것으로 報告되었다. 그런데도 불구하고 Dittrich<sup>(6)</sup> 등은 1mg 이하의 半導體試料를 熱電氣의 原子化方法(electrothermal atomization)에 의한 原子吸收分光法으로 ppm 程度의 게르마늄을 分析한바있다. Halicz<sup>(8)</sup>는 규산안과 螢火광속의 게르마늄을 水素化合物로 變換시킨 다음에 불꽃 原子吸收分光法을 利用하여 94%의 게르마늄 회수율을 얻을 수 있었다. 유도결합플라즈마 유도결합플라즈마 분광법<sup>(9~11)</sup>(Inductively Coupled Argon Plasma Emission Spectrometry)은 게르마늄 分析을 爲한 感度를 높이고 檢出限界를 改善하기 爲하여 漸次로 活發하게 利用되고있다.

Canham 등<sup>(12)</sup>은 酸性인 키네론 매질에서 게르마늄을 근티로그래피법으로 揮發시키는 메카니즘을 研究한 바 있다. 여기서 氈氣的으로 活性이 있는 種

들인 Catechol(L)-hydroxy 種물들,  $Ge(OH)_2L$ ,  $Ge(OH)_2L_2$  및  $GeOHL_2$  등이라했다. 微細의 게르마늄 分析에 利用된 플라로그라피법<sup>(13~15)</sup>은 感度가 낮고 電氣的휘인이 비가역적이었다. 과일소식, 일산, 봉산 및 님신 완충용액을 지지전해질로 使用하고 Pyrogallol로 하이급 착물을 형성시킨 다음에  $10^{-2}M$ 의 게르마늄을 Cyclic 및 벗김전압전류법<sup>(16)</sup>으로 分析하는 方法은 試료액이 용액속에서 산소와 쉽게 반응하므로 휘급성 특별한 주의가 요구되었다.

McCrorry-Joy와 Rosamilia<sup>(17)</sup>는 0.1M  $NaClO_4$ 와 0.1M  $HClO_4$  지지전해질에 0.1M의 Catechol을 가하고 비분원스플라로그라피법으로 82ppb의 게르마늄을 分析하였으며, Shafiqul Alam 등<sup>(18)</sup>은 3,4-dihydroxy benzaldehyde(DHB)로 세르마늄과 착물을 형성시킨 다음에 플라로그라피법으로 분석하였다. 1M의  $HClO_4$  지지전해질을 사용했을 때 이 착물의 반과전위는  $-0.43V$  vs SCE(saturated calomel electrode)에서 나타나서만 지체제, DHB의 휘입자가 게르마늄의 것에 인접해서 나타났으므로 측정의 어려움뿐만 아니라 再現性이 좋지않았다.

本 實驗에서는 0.1M KCl 지지전해질에서 gallic acid와 게르마늄의 착물을 형성시킨 다음에 비분원스플라로그라피법으로 나량의 게르마늄을 분석하고 금함금중의 게르마늄 분석에 본 방법을 응용해 보려 하였다.

## II. 實 驗

### 1. 使用된 機器

Palarographic Analyzer, PAR, 174A.  
Static Mercury Drop Electrode, Model 303.  
X-Y Recorder, Model RE0089.

### 2. 試 藥

本 實驗에 使用된 試藥은 모두 特級試藥으로서 다시 檢제하지 않고 必要時에는 2가 증류수에 녹여 사용했다.

i) 게르마늄 표준용액(1000ppm); 720.4mg의  $GeO_2$ 를 1N NaOH 20ml에 溶解시킨 다음에 질산으로 稀釋시키고 500ml 되도록 증류수로 묽혔다.

ii) gallic acid(0.2M); 3.76g의 gallic acid를 에탄올 20ml에 용해시키고 증류수로 100ml 되도록

증했다.

### 3. 試料의 溶解

게르마늄은 염산과 쉽게 반응하여 휘발성이 큰  $GeCl_4$ 를 만들기 때문에 용해과정에서 특정한 주의물 요하였다. 즉, 0.500g의 순합금을 역류 냉각관이 부착된 100ml의 원저플라스크에 넣고 4ml의 왕수를 가한 다음에 40°C의 서온에서 느리게 분해시켜서 게르마늄의 손실을 방지시킬 수 있었다. 하이드리질은 5M 농도로 가한나옴에 물로 묽혀서 100ml의 눈금기까지 따추었다. 이 조작에서 검은 침속으로 유리되어 집절된다.

### 4. 實驗 方法

Galic acid가 0.02M 포함된 0.1M KCl 지지전해질의 pH를 염산으로 1.0이 되도록 조절하였다. 25 ± 0.1°C로 조절된 이중벽의 유리용기(Cell)에 지지전해질과 게르마늄이 포함된 시료 5ml를 가하고 8분동안 강제된 산소기체를 용액속에 통과시켜서 용존산소를 제거시켰다. 微分펄스법으로 1sec의 적화시간 및 2mV/s의 주사속도로써 게르마늄의 폴라로그래피를 측정하였다.

## III. 結果 및 考察

### 1. 착물형성시의 선택

게르마늄은 대부분의 지지전해질에서 환원이 비가역적으로 진행되어 정확성과 감도가 낮으므로,

Ge-착물의 폴라로그래피로부터 미량의 게르마늄을 분석하려 했다.

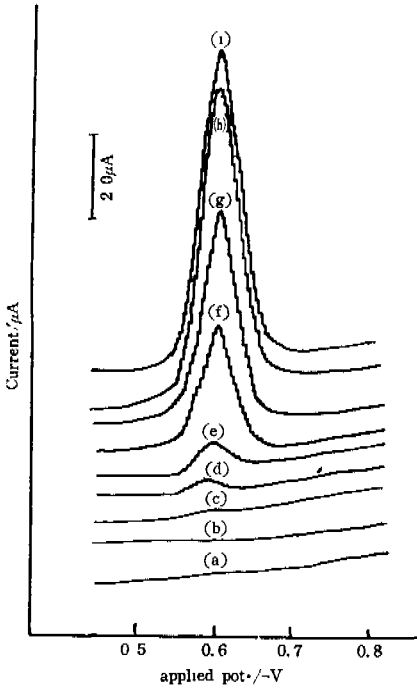
게르마늄의 분석에 사용되었던 주요한 착화제로는 피코갈롤, 카테콜 및 3,4-dihydroxybenzaldehyde (DHB)등이 있으며, 이들이 게르마늄과 착물을 형성했을때에 微分 펄스폴라로그래피의 peak 전압능의 특성을 표 1에 수록하였다. 본 실험에서 처음 사용한 gallic acid는 자체의 환원전위가 Ge-착물피크인 -0.60V 보다 0.25V 정도 더 음전위인 -0.85V에서 나타나므로 과량사용하더라도 착화제로 인한 방해가 없다. 그러나 DHB인 경우 피크전류가 낮을 뿐만 아니라 착화제 자체의 피크가 게르마늄 착물의 피크에 인접하여 나타나므로 착화제를 과량사용하였을 경우에는 측정오차를 면할수 없으며, 흡착전류로 인하여 환원피크가 높아진다고 McCrory-Joy<sup>(17)</sup>등은 報告한바 있다.

### 2. Gallic acid의 최적 농도

게르마늄 gallic acid 착물의 피크가 최대인 농도 비율을 구하기 위하여  $2.75 \times 10^{-6}M$ 의 게르마늄용액에 gallic acid를  $1.0 \times 10^{-7}M$ 로부터  $3.0 \times 10^{-2}M$ 까지 차례로 증가시키면서 피크전류를 조사한 결과는 Fig. 1과 같았다. 착화제는 게르마늄농도의 100배이상 되어야만 환원파를 보이기 시작하고 약 10,000배정도 되었을때에 피크전류가 최대인 것을 얻을 수 있었으므로 본 실험에서는 0.02M인 gallic acid를 착물형성시약으로 사용하였다. 이 게르마늄 착물은 pH가 증가함에 따라 피크의 전압은 더욱 음전위쪽으로 이동되었으며, 피크전류가 감소되는

Table 1. Polarographic Characteristics of  $Ge(2.75 \times 10^{-6}M)$ -Complexes

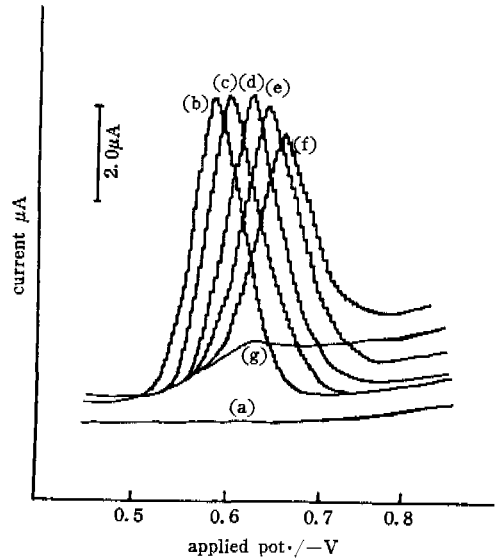
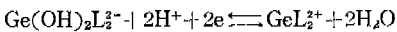
Complexing agents	Structure	Supporting electrolyte	$-E_p, V$ vs SCE	$I_{peak}, \mu A$
Pyrogallol (0.05M)		1M HClO <sub>4</sub>	0.59	0.55
Catechol (0.1M)		0.1M HClO <sub>4</sub> and 0.1M NaClO <sub>4</sub>	0.60	0.53
D. H. B. (0.02M)		1M HClO <sub>4</sub>	0.57	0.22
Gallic acid(0.02M)		0.1M KCl	0.60	0.60



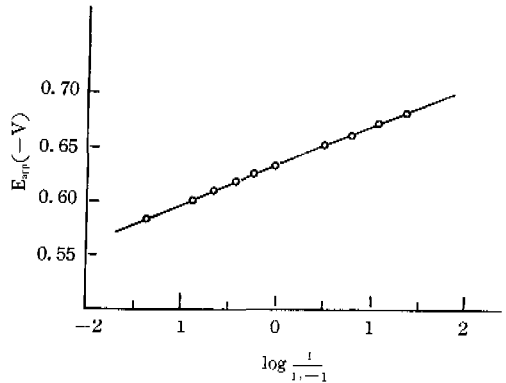
**Fig. 1. Effect of gallic acid on the differential pulse polarogram of Ge(V) ( $2.75 \times 10^{-6}$ ) complex obtained in 0.1M KCl supporting electrolyte: (a) to (i); 0.0,  $4.5 \times 10^{-6}$ M,  $2.0 \times 10^{-4}$ M,  $2.0 \times 10^{-3}$ M and  $3.0 \times 10^{-2}$ M gallic acid respectively.**

경향을 보였다. pH가 1.0일때에 환원전위는( $E_p$ )  $-0.59V$  vs SCE 이었고 최대전류값을 보였지만 용액의 pH가 2.0이 되면 피크의 형태가 없어지면서 환원전류가 급격히 감소되었다(Fig. 2). 이는 pH가 증가되면 케르마늄-gallic acid 착물형성이 잘 이루어지지 않는것으로 생각되므로, 모든 용액의 pH는 1.0으로 조절한다음에 폴라로그라프를 얻었다.

세르마늄-gallic acid 착물의  $E_{app}$ 에 대한  $\log \left( \frac{i}{i_d - i} \right)$ 의 관계는 Fig. 3과 같이 기울기가 29.92 mV 이므로 환원전류는 가역성임을 알았다. 이 착물 1루딩 2몰의 전자를 요하는 환원반응식은 다음과 같을 것으로 생각된다.



**Fig. 2. pH effect on the differential pulse polarogram of Ge(V)-gallic acid complex obtained in 0.1M KCl supporting electrolyte containing 0.02M gallic acid: (a) to (g); blank, pH 1.0, pH 1.12, pH 1.30, pH 1.55, pH 1.80 and pH 2.0 respectively.**



**Fig. 3. Reversibility on the reduction of Ge(V)-gallic acid complex (at 25.0°C).**

$$E_{app} = E_p - \frac{0.05915}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

Slope factor 29.92mV.

여기서 L은 gallic acid가 -1가인 니진느로 작용함을 뜻한다.

3. 게르마늄의 검정선

以上과 같은 게르마늄 착물의 성질을 노대로 다음과 같이 검정선을 작성하였다. 0.1M KCl에 0.02M 이 되도록 gallic acid 를 가하고 pH 1.0으로 조절 한 다음에 적당량의 게르마늄을 가하여 일련의 표준용액을 만들어 폴라로그람을 그렸다. Fig. 4 및 5 와 같이  $5.50 \times 10^{-7}$  내지  $4.13 \times 10^{-6}$ M Ge 용액에 대한 검정선은 직선을 보였다. As(V), Sn(IV), Sb(V), Fe(III), Mo(IV), In(III), Cd(II)등은 Ge(IV) 분석에 영향을 미치지않지만, Pb(II)와 Au(III)는 Ge(IV)의  $E_{peak} (-0.59V \text{ vs SCE})$ 에 인접된 位置에서 환원시그를 보이므로 심하게 방해하였다.

4. 金 合金중의 게르마늄 분석

Ge(IV)의 분석 조건에서 Au(III)는  $-0.63V \text{ vs SCE}$ 에서 환원시그를 보이므로 이것을 미리 제거시키지 않는다면 金 合金중의 비례게르마늄은 분석이 불가능하였다. 금을 환원시킬수 있는 물질들<sup>(19,20)</sup>로

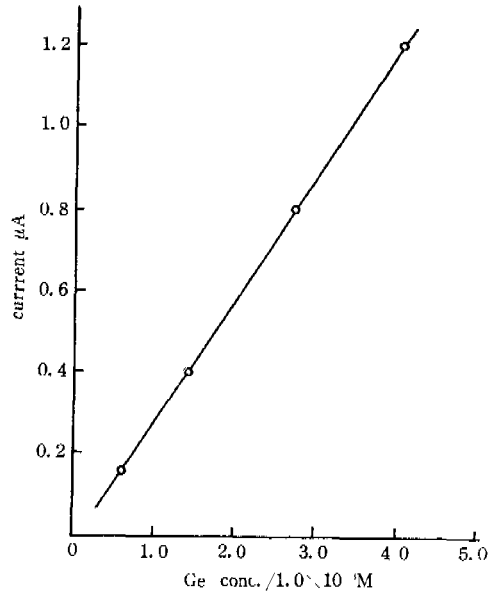


Fig. 5. Calibration graph of germanium(IV) obtained in 0.1M KCl containing 0.02M gallic acid at pH 1.0

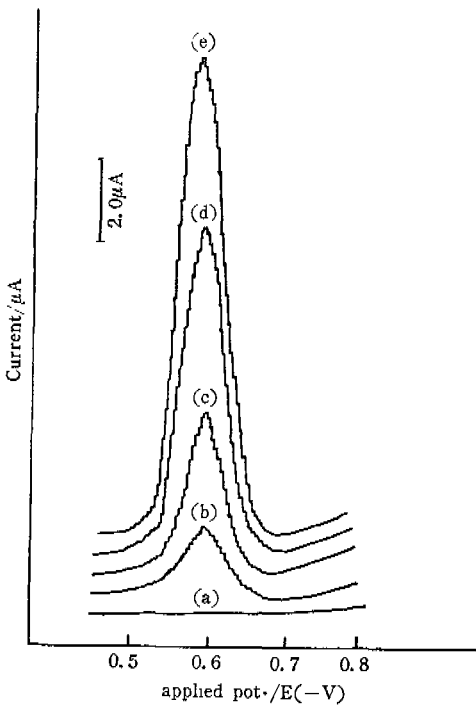


Fig. 4. Differential pulse polarogram of germanium-gallic acid complex obtained in 0.1M KCl containing 0.02M gallic acid at pH 1.0: (a) to (e): 0.0,  $5.50 \times 10^{-7}$ ,  $1.98 \times 10^{-6}$ ,  $2.75 \times 10^{-6}$  and  $4.13 \times 10^{-6}$ M Ge.

는 Hydroquinone, FeSO<sub>4</sub> 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 등이 있지만 폴라로그래피법과 병행하여 사용하기에는 적합하지 못함을 일었다. 한편 하이드리진은 金, Au(III)만을 효과적으로 환원시켜 금속으로 환원시키지만 Ge(IV)분석에는 영향을 주지않았으며 너무기 하이드리진은 질산을 분해시키므로 金 合金 분석시에 사용된 왕수중의 잔여 질산이온으로 인한 방해요인을 제거시킬 수 있었다. 하이드리진은 지나치게 많은 양을 가한다면 Au(III)뿐만아니라 Ge(IV)까지도 환원시키므로 본 실험에서는 3.0M의 NH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O를 시료 용액에 가하여 금속분만을 효과적으로 침전시킨 다음에 용액을 지시 전해질에 가하여 폴라로그람을 얻었다. 이와 같은 조건으로 Ge(IV)농도에 대한 환원전류관계를 그린 검정선은  $9.0 \times 10^{-7}$ M Ge에서  $4.1 \times 10^{-6}$ M Ge 농도범위에서 직선관계를 보였다(Fig. 6). 본 실험에서 개발한 방법을 게르마늄이 포함된 金 合金중의 게르마늄분석에 응용하여 만족한 결과를 얻었으므로 게르마늄의 새로운 분석 방법으로 제시하며,  $1 \times 10^{-7}$ M 농도의 게르마늄 분석에도 효과적으로 이용될 수 있을 것이다.

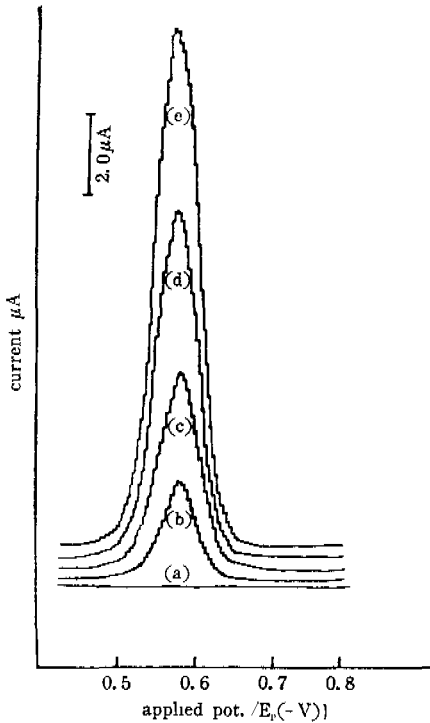


Fig. 6. Differential pulse polarogram of germanium in gold matrix treated by hydrazine hydrate: (a) to (e);  $0.0$ ,  $9.0 \times 10^{-7}$ ,  $1.4 \times 10^{-6}$ ,  $2.7 \times 10^{-6}$ ,  $4.1 \times 10^{-6}$  M Ge(IV) respectively.

#### IV. 結 論

本 研究에서는 他 分析方法에 依하면 感度가 좋지 않은 게르마늄을, 微量濃度( $10^{-7}$ M)범위에서 일차 분석에 쉽게 응용할 수 있는 방법을 개발하였다.

1) Ge(IV)를 gallic acid 와 착물을 형성시키므로써 이의 플라토그래피적성질을 Ge(IV)특자적일때보다 월등 향상시켰다.

2) Ge(IV)이 금과 共存할때는 하이드라진을 3M 정도로 가하여 Au(III)을 급속으로 환원시켜 Au(III)의 방해없이 게르마늄만을 분석할 수 있었다.

3) 금 함금 용해시에 사용되는 왕수중의  $\text{NO}_3^-$ 로 인한 방해는 과량으로 가한 하이드라진에 의하여 제거시킬 수 있었다.

4) As(V), Sn(IV), Sb(V), Fe(III), Mo(III), In(III) 및 Cd(II)등은 게르마늄분석에 영향을 미치지 않지만 Pb(II)는 방해한다.

5) 순 함금에 수십 ppm 정도로 첨가되는 Ge는 본 방법으로 쉽게 분석할 수 있었다.

#### 引 用 文 獻

1. K. Schwarz, Clinical Chemistry and Chemical toxicology of metals, Elsevier/north-Holland, 3p(1977).
2. F. V. Mirzoyan, V. M. Tarayan and E. KH. Hairyan, Anal. Chim. Acta, **124**, 185(1981).
3. Y. Shizo and T. Takeuchi, Japan Analyst, **16**, 51(1967).
4. J. A. Fiorino, J. W. Jones and S. G. Capar, Anal. Chem, **48**, 120(1976).
5. J. R. Castillo, J. Lanaja and J. Anzarcz, Analyst, **107**, 89(1982).
6. K. Dittrich, R. Mandry, W. Mothes and J. G. Judeleuc, Analyst, **110**, 169(1985).
7. W. Xian and H. Chen., Fenxi Huaxue, **13**(2), 142-145(1985); Analyt. Abstrs., **48**(1), 1B116(1986).
8. L. Halicz, Analyst, **110**, 943(1985).
9. M. Thompson and B. Pahlavanpour, Anal. Chim. Acta, **109**, 251(1979).
10. M. H. Hahn, K. A. Wolnik and F. L. Fricke, Anal. Chem., **54**, 1,048(1982).
11. M. O. Andreae and P. N. Froelich, Anal. Chem., **53**, 287(1981).
12. R. G. Canham, D. A. Aikens, N. Winograd, and G. Mazepa, J. of Phys. Chem., **74**(5), 1,082(1970).
13. Gh. Sauvenier and G. Duckyaerts, Anal. Chim. Acta, **13**, 396(1955).
14. J. Golas and Z. Kowalski, Microchim. Acta, **1**, 399(1984).
15. P. Valenta and P. Zuman, Anal. Chim. Acta, **10**, 591(1955).
16. Z. J. Karpinski, A. Polosak and Z. Kublik, Anal. Chim. Acta, **120**, 55(1980).

17. C. McCrory-Joy and J.M. Rosamilia, Anal. Chim. Acta, **142**, 231(1982).
18. A.M. Shafigulalam, O. Vittori and M. Porthault, Anal. Chim. Acta, **102**, 113(1978).
19. R.B. Heslop and H. Jones, Inorganic Chemistry, p.280(1976).
20. F.A. Cotton, and G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, New York, Wiley, Fourth Ed., p.419(1980).