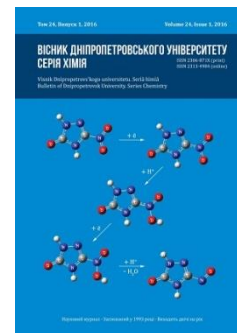




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.42.062/546.289.4

DETERMINATION OF TIN AND GERMANIUM WITH NONYLFLUORONE AND POLYMERIC FLOCCULANTS IN PLANT MATERIALS

Lidiya A. Ivanitsa*, Albina Yu. Klimkina, Tatiana S. Chmilenko, Fedor A. Chmilenko

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72 Gagarin Ave., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine

Received 6 July 2015; revised 20 December 2015; accepted 4 January 2016; available online 15 August 2016

Abstract

New analytical systems «polymeric flocculant (PF)–nonylfluorone (NF)–metal ion» were proposed for spectrophotometric determination of germanium and tin in plant materials. It is shown the higher efficiency of the modifying action of PF nonionic nature (polyvinylpyrrolidone, PVP) compared with the cationic PF polyhexamethyleneguanidine chloride. The presence of PVP increases absorbance complex solutions of both metals on 3.5 times. It is found that the compositions of binary complex Ge(IV) and Sn(IV) being equal to 1:2 in the presence of PF. The interval of optimum values of acidity is pH 1–4, concentration of modifier (PVP) is 0.16 g/L. The difference in absorption of solutions PF–NF–metal and reference solution depends linearly on the concentration of metal in the range of 0.01–0.06 $\mu\text{g Ge(IV)/mL}$ ($\epsilon=1.35 \cdot 10^5$, $\lambda=515$ nm) and 0.18–0.90 $\mu\text{g Sn(IV)/mL}$ ($\epsilon=4.2 \cdot 10^4$, $\lambda=520$ nm). The developed method was tested in the determination of germanium in garlic and aloe and tin in pomegranate. The correctness of the results were confirmed by independent spectrophotometric methods which used phenylfluorone and quercetin as reagents.

Keywords: germanium(IV); tin(IV); spectrophotometry; polyhexamethyleneguanidine chloride; polyvinylpyrrolidone; trioxyfluorone.

ВИЗНАЧЕННЯ ОЛОВА ТА ГЕРМАНІЮ З НОНІЛФЛУОРОНОМ І ПОЛІМЕРНИМИ ФЛОКУЛЯНТАМИ В РОСЛИННИХ МАТЕРІАЛАХ

Лідія О. Іваниця*, Альбіна Ю. Клімкіна, Тетяна С. Чмиленко, Федір О. Чмиленко

Дніпропетровський національний університет імені Олеса Гончара, просп. Гагаріна, 72,

Дніпропетровськ, 49010, Україна

Анотація

Запропоновано нові аналітичні системи «полімерний флокулянт (ПФ)–нонілфлуорон (НФ)–іон металу» для спектрофотометричного визначення германію та олова в рослинних матеріалах. Продемонстровано вищу ефективність модифікувальної дії ПФ неіоногенної природи (полівінілпіролідон) порівняно з катіонним ПФ полігексаметиленгуанідиний хлорид). Доведено, що різниця поглинання розчину ПФ–НФ–іон металу і контрольного досліджу залежить лінійно від концентрації металів в інтервалі 0.01–0.06 мкг Ge(IV)/мл ($\epsilon=1.35 \cdot 10^5$, $\lambda=515$ нм) і 0.18–0.90 мкг Sn(IV)/мл ($\epsilon=4.2 \cdot 10^4$, $\lambda=520$ нм). Розроблені методики апробовані під час визначення германію в часнику та алоє й олова в гранаті, а їх правильність підтверджено стандартними спектрофотометричними методиками, що використовують як реагенти фенілфлуорон і кверцетин.

Ключові слова: германій(IV); станум(IV); спектрофотометрія; полігексаметиленгуанідиний хлорид; полівінілпіролідон; триоксифлуорон.

*Corresponding author: tel.: +380567765934; e-mail address: analyticdnu@mail.ru

© 2016 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081605

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА И ГЕРМАНИЯ С НОНИЛФЛУОРОНОМ И ПОЛИМЕРНЫМИ ФЛОКУЛЯНТАМИ В РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Лидия А. Иваница*, Альбина Ю. Климкина, Татьяна С. Чмиленко, Федор А. Чмиленко
Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72,
Днепропетровск, 49010, Украина

Аннотация

Предложены новые аналитические системы «полимерный флокулянт (ПФ)–нонилфлуорон (НФ)–ион металла» для спектрофотометрического определения германия и олова в растительных материалах. Показана более высокая эффективность модифицирующего действия ПФ неионогенной природы (поливинилпирролидон) по сравнению с катионным ПФ (полигексаметиленгуанидиний хлорид). Доказано, что разность поглощения растворов ПФ–НФ–металл и контрольного опыта зависит линейно от концентрации металла в интервале 0.01–0.06 мкг Ge(IV)/мл ($\epsilon=1.35 \cdot 10^5$, $\lambda=515$ нм) и 0.18–0.90 мкг Sn(IV)/мл ($\epsilon=4.2 \cdot 10^4$, $\lambda=520$ нм). Разработанные методики апробированы при определении германия в чесноке и алоэ и олова в гранате, а их правильность подтверждена стандартными спектрофотометрическими методиками, использующими в качестве реагентов фенолфлуорон и кверцетин.

Ключевые слова: германий(IV); олово(IV); спектрофотометрия; полигексаметиленгуанидиний хлорид; поливинилпирролидон; триоксифлуорон.

Введение

Германий и олово – микроэлементы, выполняющие в организме человека важную биологическую роль. Микроэлементы в организм поступают с продуктами питания: бобовыми, молоком, томатами, чесноком и в том числе при приеме лекарственных препаратов из растительного сырья (алоэ, женьшень). Суточная норма германия составляет 1.5 мг, а олова – 17 мг [1]. Недостаток [2] и превышение [3] доз микроэлементов вызывают нарушения в работе сердечно-сосудистой, иммунной и пищеварительной систем. Совершенствование методик определения данных микроэлементов, их экспрессности параллельно с улучшением точности, надежности, пределов обнаружения дает возможность анализировать растительное сырье и пищевые продукты с последующим корректированием содержания микроэлементов в организме, что позволяет исключить прием синтетических препаратов.

Германий(IV) определяют атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [4], атомно-абсорбционным методом с электро-термической атомизацией пробы (ААС-ЭТА), который требует предварительного концентрирования [5; 6], вольтамперометрически (0.06 мкг/дм³) [7]. Более доступными являются спектрофотометрические методики определения Ge(IV) с триоксифлуоронами (ТОФ) (предел определения колеблется от 0.1 нг/мл до 0.04 мкг/мл в зависимости от условий определения и типа ТОФ) [8–10]. Олово(IV)

чаще всего определяют спектрофотометрически по реакции с кверцетином [11], диацетилмоноксимом *n*-гидроксibenзолил-гидразоном в мицеллярной среде цетил-пиридиния с пределом обнаружения 3.6 мкг/дм³ [12]; экстракционно-фотометрически на уровне 2 мкг/дм³ [13]. Известны кинетические [14] и электрохимические методы определения олова [15], но более надежными являются АЭС-ИСП (предел определения – 6.4 мкг/кг) [16; 17] и ААС с пламенной атомизацией [18] либо ААС-ЭТА [19].

В работе улучшена методика определения Ge(IV) и Sn(IV) в объектах со сложными матрицами путем модификации нонилфлуорона (НФ) полимерными флокулянтами (ПФ) различной природы: катионным полигексаметиленгуанидиний хлоридом (ПГМГ) и неионогенным поливинилпирролидоном (ПВПД).

Экспериментальная часть

Исходный раствор Ge(IV) с концентрацией 0.1 мг/мл готовили разведением 5 мл стандартного образца Ge(IV) (ТУ №022.141-03) в бидистиллированной воде в мерной колбе емкостью 50 мл; исходный раствор Sn(IV) с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением навески измельченного металлического олова в HCl по методике [20]. Рабочие растворы олова и германия, во избежание гидролиза, готовили непосредственно перед использованием. Исходные растворы стандартного образца ПГМГ с $M_r \approx 1 \cdot 10^4$ (ТУ 10-09-41-90 с содержанием основного вещества не менее 99.9 %) и ПВПД с $M_r \approx 8 \cdot 10^3$ марки K16-18 (Acros organics, NG) готовили

растворением точных навесок в бидистиллированной воде. Спиртовой раствор НФ с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л готовили растворением точной навески в этиловом спирте с добавлением 1 мл 6 моль/л раствора хлоридной кислоты в соответствии с методикой приготовления растворов ТОФ [21]. Растворы меньших концентраций готовили разведением исходного раствора в день эксперимента.

Минерализаты проб растительных материалов готовили в соответствии с [20]: в плоскодонную колбу на 100 мл помещали 10 г измельченных чеснока, алоэ или граната, добавляли 44 мл смеси концентрированных кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3$ (1:10) и оставляли на 6 ч, после чего кипятили на песчаной бане с обратным холодильником под вытяжным шкафом до прекращения выделения паров NO_2 . После охлаждения добавляли 10 мл 30 % раствора H_2O_2 и снова кипятили до обесцвечивания. Полученный раствор переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили объем до метки бидистиллированной водой. Полученные минерализаты использовали для анализа.

Константы устойчивости комплексов Ge(IV) и Sn(IV) с НФ в присутствии ПФ определялись спектрофотометрически по методике [21] в интервале рН 2.9–5.5 с учетом констант диссоциации НФ в присутствии и отсутствии ПФ [22], константы депротонизации ПГМГ ($pK_{\text{ПГМГ}}=8.62$ [23]) и констант гидролиза германия ($K_{\text{r1}}=1.30$; $K_{\text{r2}}=0.55$; $K_{\text{r3}}=0.30$; $K_{\text{r4}}=0.19$ [8]), олова ($K_{\text{r1}}=3.73$; $K_{\text{r2}}=1.29$; $K_{\text{r3}}=0.47$; $K_{\text{r4}}=0.06$) [24]).

При проведении исследований использовали иономер универсальный ЭВ-74 со стеклянным индикаторным электродом марки ЭСЛ-6307 и хлорсеребряным электродом сравнения марки ЭВЛ-1МЗ; спектры регистрировали на спектрофотометре SPECORD M-40; оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26.

Методика построения градуировочных графиков для определения германия и олова. В мерные колбы на 25 мл отбирали 1 мл раствора НФ ($C=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), добавляли 10 мл бидистиллированной воды, вводили раствор модификатора (1 мл раствора ПВПД с $C=4$ г/л или 1 мл раствора ПГМГ с $C=0.75$ г/л), вводили 1–6 мл (с шагом 1 мл) стандартного раствора Ge(IV) с $C=0.25$ мкг/мл или 1–5 мл (с шагом 1 мл) стандартного раствора Sn(IV) с

$C=2.5$ мкг/мл, добавляли 3 мл буферного раствора с рН 2.8 и доводили объем водой до метки. При определении германия измеряли оптическую плотность растворов через 30 мин при 515 нм в кюветах толщиной 1 см относительно контрольного раствора, не содержащего определяемый компонент. При определении олова оптическую плотность растворов измеряли через 60 мин при 520 нм в кюветах толщиной 5 см относительно контрольного раствора.

Методика определения германия. Германий из минерализатов проб отделяли дистилляцией с хлоридной кислотой по методике, описанной в [21]. Для удержания ионов Sn(II) и Mo(VI) в перегонную колбу вносили 1 мл концентрированной H_3PO_4 , для удержания ионов As(III) прибавляли 0.5 г измельченной меди. Перегонку проводили с дефлегматором для удержания ионов Sb(III) . Дистиллят разбавляли водой в мерной колбе емкостью 25 мл. В мерную колбу на 25 мл отбирали 1 мл минерализата и проводили определение по методике, описанной для градуировочного графика.

Методика определения олова. В мерную колбу на 25 мл отбирали 1 мл минерализата пробы, прибавляли все необходимые реактивы и проводили определение олова как при построении градуировочного графика.

Результаты и их обсуждение

Определены оптимальные условия комплексообразования Ge(IV) и Sn(IV) с НФ в присутствии ПГМГ и ПВПД. В отсутствие ПФ интервал рН комплексообразования германия с НФ, отвечающий максимальному поглощению, очень узкий и находится в области 0.1–0.5 М HCl (рис. 1, а). При рН < 4 в растворе НФ преобладает молекулярная форма красителя, спектр поглощения которой имеет максимум при 450 нм и плечо при 480 нм (рис. 1, б, кривая 1). Введение ПФ изменяет соотношение молекулярной и протонированной форм НФ [22]: при рН 2.8 в отсутствие ПФ $\alpha(\text{H}_4\text{R}^+)=34\%$, $\alpha(\text{H}_3\text{R}^0)=66\%$; в присутствии ПВПД – по 50 % каждой, в присутствии ПГМГ – 55 % и 44 % соответственно и 1 % моноаниона НФ (H_2R^-). Комплекс Ge(IV) с НФ имеет широкий размытый максимум в области 480–500 нм (рис. 1, б, кривая 4). При связывании НФ с фазой ПГМГ или ПВПД максимумы в спектрах комплекса Ge(IV) –НФ смещаются до 510 и 515 нм соответственно, а плечо при 480 нм

относится к молекулярной форме НФ (рис. 1, б, кривые 5, 6). Предорганизация НФ введением ПВПД приводит к увеличению оптической плотности растворов комплексов в 3.5 раза по сравнению с немодифицированной системой. Модифицирующее действие неионного ПВПД проявляется гораздо лучше по сравнению с катионным ПГМГ, по-видимому, его реакционные центры блокированы молекулами воды. Более сильная сольбилизация комплексов германия с НФ в растворах ПВПД обусловлена изменением структури-

рованности воды под влиянием гидрофобного связывания. Для комплексов Sn(IV) с НФ введение ПГМГ незначительно стабилизирует систему, а предорганизация при действии ПВПД также приводит к значительным изменениям в спектре. Как и в других изученных системах [8–10; 21] процедура определения германия и олова с НФ в присутствии ПФ требует продолжительного времени для установления равновесия (табл. 1).

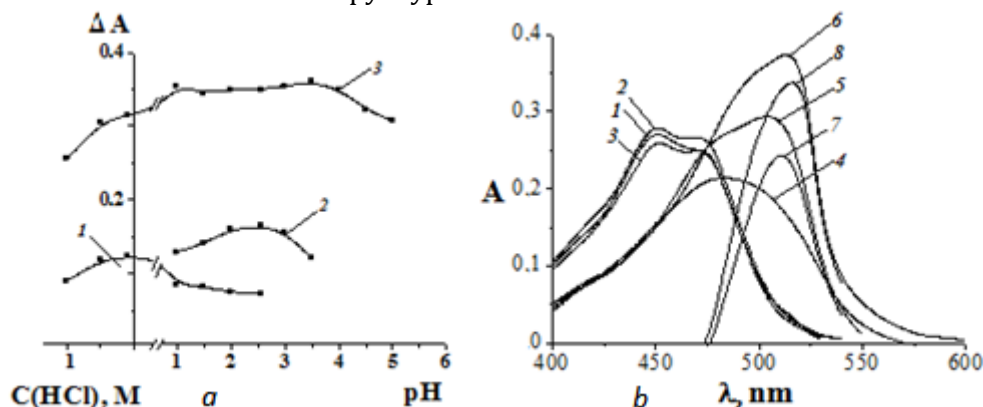


Fig. 1. Spectrophotometric properties of complexes Ge(IV) with NF in the presence of PF:
a – dependence of absorbance of complexes from acidity: NF–Ge(IV) (1), PHMG–NF–Ge(IV) (2) and PVP–NF–Ge(IV) (3). $C_{NF}=C_{Ge(IV)}=6.5 \cdot 10^{-6}$ mol/L; $C_{PHMG}=0.08$ g/L; $C_{PVP}=0.07$ g/L; $\lambda=500$ nm; $l=10$ mm. Absorbance is measured against reagent blank;
b – absorption spectra of NF (1), NF–PHMG(2), NF–PVP (3), NF–Ge(IV) (4), PHMG–NF–Ge(IV) (5, 7) and PVP–NF–Ge(IV) (6, 8). $C_{NF}=8 \cdot 10^{-6}$ mol/L; $C_{Ge(IV)}=4.0 \cdot 10^{-6}$ mol/L; $C_{PHMG}=0.08$ g/L; $C_{PVP}=0.07$ g/L; $l=10$ mm. Absorbance is measured against water (1–6) and reagent blank (7, 8)

Рис. 1. Спектрофотометричні властивості комплексів Ge(IV) з НФ у присутності ПФ:
a – залежність оптичної щільності комплексів від кислотності середовища: НФ–Ge(IV) (1), ПГМГ–НФ–Ge(IV) (2) і ПВПД–НФ–Ge(IV) (3). $C_{НФ}=C_{Ge(IV)}=6.5 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{ПГМГ}=0.08$ г/л; $C_{ПВПД}=0.07$ г/л; $\lambda=500$ нм; $l=10$ мм. Раствор сравнения – раствор реагента;
б – спектри поглинання НФ (1), НФ–ПГМГ (2), НФ–ПВПД (3), НФ–Ge(IV) (4), ПГМГ–НФ–Ge(IV) (5, 7) і ПВПД–НФ–Ge(IV) (6, 8). $C_{НФ}=8 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{Ge(IV)}=4.0 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{ПГМГ}=0.08$ г/л; $C_{ПВПД}=0.07$ г/л; $l=10$ мм. Раствор сравнения: вода (1–6), раствор реагента (7, 8)

Optimal conditions of complexation of Sn(IV) and Ge(IV) with NF in the presence of PHMG and PVP

Table 1

Таблиця 1

Оптимальные условия комплексообразования Sn(IV) и Ge(IV) с НФ в присутствии ПГМГ и ПВПД

System	Parameter				
	λ_{max} , nm	$\varepsilon \cdot 10^{-5}^*$	Acidity of the medium	Equilibration time, min	Molar ratio**
HF:Sn(IV)	500	0.13	0.1–0.5 M HCl	55	1:1
PVP:Nf:Sn(IV)	520	0.42	pH 2.9	60	1:6:3
PHMG:Nf:Sn(IV)	520	0.19	pH 3.0	60	1:6:3
NF:Ge(IV)	485	0.24	0.1 M HCl	30	2:1
PVP:Nf:Ge(IV)	485	1.07	pH 2.8	45	1:3:3
	515	1.35			2:6:3
PHMG:Nf:Ge(IV)	485	0.35	pH 2.8	30	1:3:3
	510	0.49			1:6:3

* $l/(\text{mol} \cdot \text{cm})$; ** the ratio of the components are shown in accordance with the composition of the system.

Получению воспроизводимых значений оптической плотности мешает образование малорастворимых соединений. Ранее для сольбилизации нонилфлуоронатов германия использовали желатин [21]. В качестве аналитического сигнала нами принята

разность оптических плотностей раствора, содержащего определяемый металл, и холостого раствора, которая в присутствии ПВПД была максимальной при 515 и 520 нм для Ge(IV) и Sn(IV) соответственно. Влияние, оказываемое организованной фазой ПГМГ на

НФ и его комплексы с Ge(IV) и Sn(IV), приводит к смещению интервала рН максимального комплексобразования до рН 2.5–3.5. В случае неионогенного ПВПД границы кислотности при максимальной оптической плотности намного шире: от рН 1 до рН 4.

По мере увеличения концентрации НФ в интервале от $1 \cdot 10^{-6}$ М до $1 \cdot 10^{-5}$ М оптическая плотность комплекса увеличивается, выходит на плато в диапазоне $(1 \div 4) \cdot 10^{-5}$ М с последующим незначительным снижением при увеличении объема добавленного реагента. Для количественного образования комплексов германия и олова с НФ в присутствии ПВПД достаточно вводить модификатор в раствор реагента в концентрации 0.16 г/л, что соответствует мольному соотношению ПВПД:НФ = 1:1. Организованная среда ПГМГ проявляется выше его концентрации 0.03 г/л (мольное соотношение ПГМГ:НФ = 1:7). Таким образом, в качестве оптимальных выбраны концентрации НФ – $2 \cdot 10^{-5}$ М, ПВПД – 0.16 г/л, ПГМГ – 0.03 г/л.

Ранее [25] нами были исследованы взаимодействия в тройных аналитических системах ПГМГ–ТОФ–Ge(IV) (ТОФ = фенилфлуорон, салицилфлуорон, о-нитрофенилфлуорон, 2,4-дисульфобензилфлуорон), предложенные как аналитические формы для определения Ge(IV) в коксе и каменном угле.

В исследуемых системах ПФ–НФ–ион металла образуются два тройных комплекса, составы которых определяли по треугольным плоским диаграммам и трехмерным диаграммам рассеивания оптической плотности от состава системы (рис. 2). Замкнутые изолинии на треугольных диаграммах и максимумы на трехмерных диаграммах рассеивания свидетельствуют об образовании двух типов тройных комплексов. Соотношения компонентов в тройных комплексах ПГМГ:НФ:Ge(IV) равны 1:3:3 и 1:6:3 (рис. 2, а), что соответствует комплексам при 485 и 510 нм. В случае ПВПД происходит образование бинарного комплекса НФ:Ge(IV) = 2:1 и двух тройных комплексов состава ПВПД:НФ:Ge(IV) равного 1:3:3 и 2:6:3 (рис. 2, б). Аналогичным образом в присутствии двух исследованных ПФ найдены оптимальные соотношения в тройных комплексах ПФ:НФ:Sn(IV), равные 1:6:3. Установлено, что в присутствии ПФ число лигандов, координированных ионом

германия или олова, сохраняется равным металл:НФ = 1:2.

При найденных мольных соотношениях компонентов по методу [21] определены константы устойчивости $K_{уст}$ тройных комплексов Sn(IV) и Ge(IV) с НФ в присутствии ПФ различной природы. Найденные константы устойчивости сравнивались с таковыми для бинарных комплексов, полученных в аналогичных условиях. Константы устойчивости тройных комплексов (с учетом вклада равновесной концентрации ПФ в величину константы) выше, чем бинарных (табл. 2).

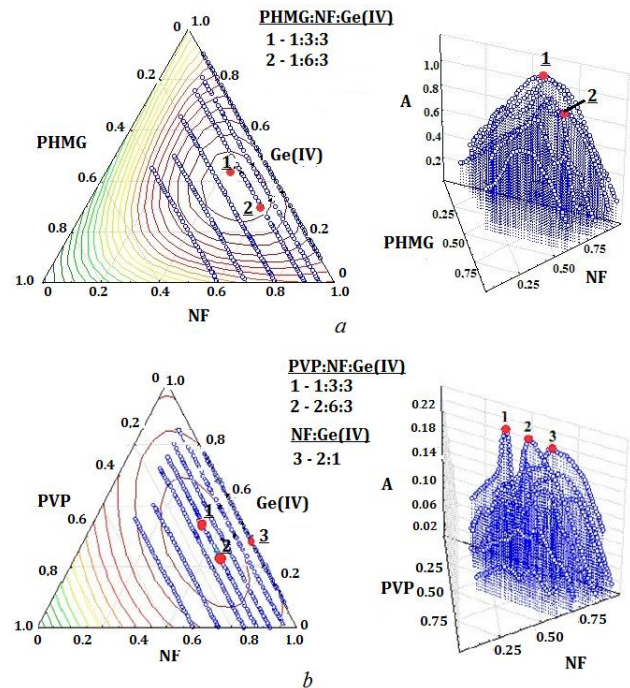


Fig. 2. Ternary diagram of the relations and diagram of the optical density of the composition in the complexes PHMG–NF–Ge(IV) (a) and PVP–NF–Ge(IV) (b) at pH 2.8: $\Sigma C = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $l = 10$ mm

Рис. 2. Треугольные плоские диаграммы соотношений компонентов и трехмерные диаграммы рассеивания оптической плотности от состава в комплексах ПГМГ–НФ–Ge(IV) (а) и ПВПД–НФ–Ge(IV) (б) при рН 2.8: $\Sigma C = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l = 10$ мм

Table 2

The stability constants (K_s) of binary and ternary complexes

Таблица 2

Константы устойчивости бинарных и тройных комплексов

System	K_s	$\lg K_s$
NF–Sn(IV)	$7.11 \cdot 10^{20}$	20.85
PVP–NF–Sn(IV)	$4.64 \cdot 10^{40}$	40.67
PHMG–NF–Sn(IV)	$1.87 \cdot 10^{45}$	45.27
NF–Ge(IV)	$6.37 \cdot 10^{22}$	22.80
PVP–NF–Ge(IV):		
1:3:3 ($\lambda = 485$ нм)	$9.22 \cdot 10^{31}$	31.96
2:6:3 ($\lambda = 500$ нм)	$4.67 \cdot 10^{38}$	38.67
PHMG–NF–Ge(IV)	$6.61 \cdot 10^{31}$	31.82

В оптимальных условиях, найденных для тройных аналитических систем ПГМГ–НФ–Sn(IV) и ПВПД–НФ–Ge(IV), получены градуировочные зависимости для определения олова и германия. Для построения градуировочных графиков (рис. 3) проведена статистическая обработка экспериментальных данных согласно ДСТУ ISO 8466-1-2001 (табл. 3).

Линейность градуировочных графиков оценена по Мандел-тесту [26] (расчетное значение $F_{эксн.} = DS^2/S_{y2}^2$; $DS^2 = (N-2)S_{y1}^2 - (N-3)S_{y2}^2$ не превышает критического значения критерия Фишера ($F_{p,f1,f2}$) при $P=0.99$; $f_1=2$; $f_2=N-3=7-3=4$; S_{y1}^2 и S_{y2}^2 – величины дисперсий линейного и нелинейного градуировочных графиков; N – количество

уровней концентраций градуировочной кривой. Коэффициенты корреляции находятся в пределах $R^2=0.97\div 0.99$.

Найдены допустимые количества сопутствующих металлов, вызывающие погрешность определения германия и олова с НФ не более 5%. Установлено, что определению Ge(IV) в присутствии ПВПД не мешают 2-кратные избытки Fe(II) и Fe(III) и 10-кратные избытки Sn(IV), а присутствие V(IV), Cu(II), Cd(II), Co(II) мешает уже при мольном соотношении $C_{Sn(IV)}:C_{Me} = 1:1$. Определению Sn(IV) в присутствии ПВПД не мешают 2-кратные избытки V(V), 10-кратные избытки Zn(II).

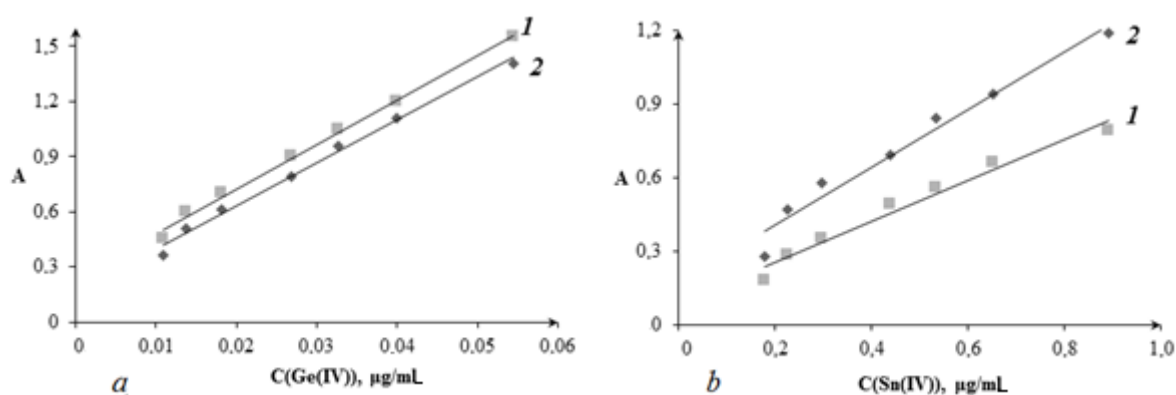


Fig. 3. Calibration graphs for determination of Ge(IV) (a) and Sn(IV) (b) by using the systems PF–NF–metal, where PF: 1 – PНMG; 2 – PVP. $C_{PНMG}=0.03$ g/L, $C_{PVP}=0.16$ g/L, $C_{NF}=2 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Conditions (pH; λ ; ℓ): a – 2.8; 510 nm (1); 515 nm (2); 50 mm; b – 3.0; 520 nm; 10 mm. Absorbance is measured against reagent blank

Рис. 3. Градуировочные графики для определения Sn(IV) (a) и Ge(IV) (б) в виде тройных комплексов ПФ–НФ–металл, где ПФ: 1 – ПГМГ; 2 – ПВПД. $C_{ПГМГ}=0.03$ г/л, $C_{ПВПД}=0.16$ г/л, $C_{НФ}=3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Условия (рН; λ ; ℓ): a – 2.8; 510 нм (1); 515 нм (2); 50 мм; б – 3.0; 520 нм; 10 мм. Раствор сравнения – раствор реагента

Разработанные методики определения апробированы при определении Ge(IV) в чесноке и алоэ и олова в гранате. Правильность результатов контролировалась альтернативными методиками по ГОСТу 10175-75 [9] и ГОСТу 26935-86 [11]. Проверка по критерию Фишера ($F_{эксн.} < F_{табл.}$) показала отсутствие значимых различий воспроиз-

димостей результатов предложенных и стандартных методик, а оценка правильности с применением критерия Стьюдента ($t_{эксн.} < t_{табл.}$) подтвердила отсутствие систематической погрешности в результатах определения металлов всеми тремя методиками (табл. 4).

Table 3

Metrological characteristics of the linear calibration graphs for determination of Ge(IV) and Sn(IV) with NF and PF

Таблица 3

Метрологические характеристики линейных градуировочных графиков для определения Ge(IV) и Sn(IV) с НФ и ПФ

Analytical system	C_{Me} , µg/ml	Equation	R^2	PG	S_y	S_{xo} , µg/mL	V_{xo} , %	DL , µg/mL	QL , µg/mL
PVP–NF–Ge(IV)	0.01–0.06	$A_{515}=23.4 \cdot C_{Ge(IV)}+0.041$	0.981	0.44	0.056	0.01	8.7	0.001	0.004
PVP–NF–Sn(IV)	0.18–0.90	$A_{520}=1.19 \cdot C_{Sn(IV)}+0.170$	0.973	3.35	0.066	0.06	11.36	0.02	0.05

Note: S_y – residual standard deviation; S_{xo} – standard deviation of the method; V_{xo} – variation coefficient of the procedure; DL – detection limit, calculated by the 3s-criterion; QL – quantification limit.

Table 4
The results of the determination of germanium in garlic and aloe, tin in pomegranate

Таблица 4

Результаты определения германия в чесноке и алоэ, олова в гранате

Method	1	2	3
Reagent	PHMG-NF	PVP-NF	Alternative method
	Germanium in garlic		
$C_{Ge} \pm \Delta$, $\mu\text{g/g}$	3.2 ± 0.1	3.0 ± 0.1	$3.1 \pm 0.1^*$
S_r	0.030	0.034	0.026
F -test	$t_{1/3} = 5.43 < F_{(0.95;4;3)} = 9.12$ $t_{2/3} = 0.12 < F_{(0.95;3;4)} = 6.59$		
t -test	$t_{1/3} = 1.85 < t_{(0.95;7)} = 2.37$ $t_{2/3} = 1.55 < t_{(0.95;7)} = 2.37$		
	Germanium in aloe		
$C_{Ge} \pm \Delta$, $\mu\text{g/g}$	3.2 ± 0.1	3.2 ± 0.2	$3.2 \pm 0.4^*$
S_r	0.035	0.037	0.041
F -test	$t_{1/3} = 0.43 < F_{(0.95;5;2)} = 19.30$ $t_{2/3} = 1.47 < F_{(0.95;2;4)} = 6.94$		
t -test	$t_{1/3} = 1.15 < t_{(0.95;7)} = 2.37$ $t_{2/3} = 1.82 < t_{(0.95;6)} = 2.45$		
	Tin in pomegranate		
$C_{Sn} \pm \Delta$, $\mu\text{g/g}$	11.1 ± 0.9	11.0 ± 0.8	$11.1 \pm 0.7^{**}$
S_r	0.031	0.045	0.025
F -test	$t_{1/3} = 0.17 < F_{(0.95;2;3)} = 9.55$ $t_{2/3} = 7.50 < F_{(0.95;2;2)} = 19.00$		
t -test	$t_{1/3} = 1.72 < t_{(0.95;4)} = 2.78$ $t_{2/3} = 7.68 > t_{(0.95;5)} = 2.57$		

*According to GOST 10175-75 ($C_{\text{phenylfluorone}} = 3 \cdot 10^{-3} \%$, $C_{\text{gelatin}} = 4 \cdot 10^{-2} \%$; $\lambda = 530 \text{ nm}$); ** according to GOST 26935-86 ($C_{\text{quercetin}} = 0.2 \text{ mg/ml}$, $\lambda = 437 \text{ nm}$). Indices 1/3 and 2/3 show that compared the results were obtained from 1 and 3, 2 and 3 methods respectively. $F_{(p;f_1;f_2)}$ – Fisher's test; $t_{(p;f=f_1+f_2)}$ – Student's t test.

Выводы

Показано, что модифицирующее действие полимерных флокулянтов на ТОФ на примере НФ приводит к аналитическим эффектам, подобным тем, что возникают в организованных средах в мицеллярных растворах поверхностно-активных веществ, а именно к получению молярных коэффициентов поглощения, близких к максимально возможным, к солюбилизации полученных хелатов германия и олова с НФ. Предложенные модификаторы используются в значительно меньших концентрациях и обладают меньшей токсичностью по сравнению с поверхностно-активными веществами. Установлено, что в присутствии ПВПД и ПГМГ составы бинарных комплексов Ge(IV) и Sn(IV) сохраняются равными 1:2. Показано, что ПВПД обладает более сильным модифицирующим эффектом по сравнению с ПГМГ, на основе чего разработаны методики определения Ge(IV) и Sn(IV) в среде ПВПД. Интервал оптимальных значений кислотности составляет pH 1–4, концентрация

модификатора ПВПД – 0.16 г/л. Интервал определяемых концентраций для Sn(IV): 0.18–0.90 мкг/мл ($S_r = 0.031 \div 0.045$); для Ge(IV): 0.01–0.06 мкг/мл ($S_r = 0.030 \div 0.037$). Методики апробированы для определения германия в чесноке и алоэ, олова в гранате. Правильность полученных результатов подтверждена независимыми методиками.

Библиографические ссылки

- [1] Хімічні елементи і речовини в організмі людини / Ф. О. Чмиленко [та ін.]. – Д. : Вид-во ДНУ, 2006. – 216 с.
- [2] Почему необходим повсеместный контроль микроэлементного состава растительного сырья / Б. А. Комаров [и др.] // Потенциал совр. науки. Ин-т пробл. хим. физики. – Липецк, 2014. – N 5. – С. 27–35.
- [3] Геворгьян А. М. Экологическая безопасность, связанная с токсичностью олова, и его аналитическое определение / А. М. Геворгьян, А. Л. Дадоматов // Сб. науч. ст. «Науч. тр. Дальрыбвтуза». – Владивосток, 2013. – Т. 30, N 1. – С. 15–18.
- [4] Shinohara A. Determination of germanium in human specimens: comparative study of atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma mass spectrometry / A. Shinohara, M. Chiba, Y. Inaba // J. Anal. Toxicol. – 1999. – Vol. 23, N 7. – P. 625–631.
- [5] Matusiewicz H. Determination of germanium and tin and inorganic tin species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry / H. Matusiewicz, M. Krawczyk // Anal. Lett. – 2010. – Vol. 43, N 16. – P. 2543–2562.
- [6] Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of germanium in soils using ultrasound-assisted leaching / I. Lopez-Garcia [et al.] // Anal. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 531. – P. 125–129.
- [7] Determination of Total Germanium in Chinese Herbal Remedies by Square-Wave Catalytic Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry at an Improved Bismuth Film Electrode / S. Zhong [et al.] // Int. J. Electrochem. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–7.
- [8] Назаренко В. А. Аналитическая химия Германия / В. А. Назаренко. – М. : Наука. – 1973. – 264 с.
- [9] ГОСТ 10175-75. Угли бурые, каменные, антрациты, углистые аргиллиты и алевролиты. Метод определения содержания германия. – М., 1981. – 14 с.
- [10] Determination of trace amounts of germanium in food and fruit by spectrophotometry with p-methylbenzeneazosalicylflurone / Z. Li [et al.] // J. Food Comp. Anal. – 2007. – N 20. – P. 1–6.
- [11] ГОСТ 26935-86. Продукты пищевые консервированные. Метод определения олова.

- М., 1986. – 4 с.
- [12] Varghese A. A. Highly selective derivative spectrophotometric determination of tin (II) in alloy samples in the presence of cetylpyridinium chloride / A. Varghese, A. M. A. Khadar // *Acta Chim. Slov.* – 2006. – Vol. 53. – P. 374–380.
- [13] Ramesh K. A rapid extractive spectrophotometric method for the determination of tin with 6-chloro-3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran / K. Ramesh, K. S. Harish // *Adv. Chem.* – 2014. – Vol. 2014. – P. 1–6.
- [14] Abbasi-Tarighat M. Kinetic-spectrophotometric determination of tin species using feed-forward neural network and radial basis function network in water and juices of canned fruits / M. Abbasi-Tarighat // *Analyt. Chem.: An Indian J.* – 2013. – Vol. 12. – P. 256–263.
- [15] Пат. 2412433 Рос. Федерация, МПК7 G 01 N 27/48. Способ вольтамперометрического определения олова в водных растворах / М. А. Соколов, О. Ю. Ануфриева, А. А. Осалихин (Рос. Федерация); заявитель и патентообладатель НПП «Буревесник». – № 2010105946/28; заявл. 10.02.10; опублик. 20.02.2011, Бюл. № 10.
- [16] Tin content determination in canned fruits and vegetables by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry / S. Rončević [et al.] // *Int. J. Anal. Chem.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 1–7.
- [17] Perring L. Determination of total tin in canned food using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy / L. Perring, M. Basic-Dvorzak // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2002. – Vol. 374. – P. 235–243.
- [18] Determination of tin in canned foods by atomic absorption spectrometry / J. K. Knapé [et al.] // *Czech J. Food Sci.* 2009. – Vol. 27. – P. 407–409.
- [19] Tsogas G. Z. Graphite furnace and hydride generation atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead, and tin traces in natural surface waters: Study of preconcentration technique performance / G. Z. Tsogas, D. L. Giokas, A. G. Vlessidis // *J. Hazard. Mat.* – 2009. – Vol. 163. – P. 988–994.
- [20] Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М.: Наука, 1964. – 202 с.
- [21] Назаренко В. А. Триоксифлуороны / В. А. Назаренко, В. П. Антонович. – М.: Наука, 1973. – 182 с.
- [22] Chmilenko T. S. Substituent and environment influence on analytical properties of associates of xanthene dyes with polyhexamethyleneguanidine chloride / T. S. Chmilenko, L. A. Ivanitsa, F. A. Chmilenko // *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім.* – 2013. – Т. 21, N 20. – С. 72–80.
- [23] Чмиленко Т. С. Аналитическая химия полиэлектролитов и их применение в анализе: монография / Т. С. Чмиленко, Ф. А. Чмиленко. – Д.: Изд-во ДНУ, 2012. – 224 с.
- [24] Назаренко В. А. Спектрофотометрическое определение констант гидролиза ионов олова (IV) / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская // *Журн. неорг. хим.* – 1971. – Т. 16, N 7. – С. 1844–1847.
- [25] Чмиленко Т. С. Спектрофотометрическое определение германия в коксе, углях и растительных материалах / Т. С. Чмиленко, Л. А. Иванитца, Ф. А. Чмиленко // *Завод. лаборатория. Диагностика материалов.* – 2014. – Т. 80, N 11. – С. 11–14.
- [26] Funk W. *Quality Assurance in Analytical Chemistry. Second, Completely* / W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert. – Weinheim: Wiley-VCH, 2007. – 277 p.

References

- [1] Chmylenko, F. O., Chmylenko, T. S., Sapa, Yu. S., Saievych, O. V., & Chmylenko, T. S. (2006). [Chemical elements and substances in the human body]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Vyd-vo DNU (in Ukrainian).
- [2] Komarov, B. A., Pogorelskaya, L. V., Frolova, M. A., Albulov, A. I., Tryeskunov, K. A., Shirokova, O. K., & Komarov, Yu. A. (2014). [Why the overall monitoring of trace-element composition of vegetable raw materials is needed]. *Potentsial sovremenoy nauki. Institut problem khimifeskoy fiziki – The potential of modern science. Institute of Problems of Chem. Phys.* (5), 27–35 (in Russian).
- [3] Gevorgyan, A. M., & Dadomatov, A. L. [Environmental safety associated with the toxicity of tin, and its analytical determination]. *Sb. nauch. statey «Nauchnye trudy Dalrybvтуza» – Collection scient. articles «scientific dalrybvтуza», 30(1)*, 15–18 (in Russian).
- [4] Shinohara, A., Chiba, M., & Inaba, Y. (1999). Determination of germanium in human specimens: comparative study of atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma mass spectrometry. *J. Anal. Toxicol.* 23(7), 625–631. doi: 10.1007/s10947-010-0212-y
- [5] Matusiewicz, H., & Krawczyk, M. (2010). Determination of germanium and tin and inorganic tin species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Lett.*, 43(16), 2543–2562. doi: 10.1080/00032711003725631
- [6] Lopez-Garcia, I., Campillo, N., Arnau-Jerez, I., & Hernandez-Cordoba M. (2005). Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of germanium in soils using ultrasound-assisted leaching. *Anal. Chim. Acta*, 531, 125–129. doi: 10.1016/j.aca.2004.10.010
- [7] Shangwei Zhong, Jiali Su, Liang Chen, Jiefeng Tong, Wenfang Jia, Xiangjun Li, & Hong Zou. (2013). Determination of total germanium in chinese herbal remedies by square-wave catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry at an improved bismuth film electrode. *Int. J. Electrochem.*, 2013, 1–7. doi: 10.1155/2013/735019
- [8] Nazarenko, V. A. (1973). [Analytical chemistry of

- germanium]. Moscow, USSR: Nauka (in Russian).
- [9] Euro-Asian Council for Standardization, Metrology and Certification. (1981). [*Coal and peat, anthracite, carbonaceous materials, and siltstone. Method for the determination of germanium content*]. (GOST 10175-75). Moscow, USSR: Izdatelstvo standartov (in Russian).
- [10] Li, Z., Tang, J., Liu, H. & Zhou, X., Yuan, R. (2007). Determination of trace amounts of germanium in food and fruit by spectrophotometry with p-methylbenzeneazosalicylflurone. *J. Food Comp. Anal.*, 20, 1–6. doi: 10.1016/j.jfca.2006.04.009
- [11] Euro-Asian Council for Standardization, Metrology and Certification. (1986). [*Canned food products. Method for determination of tin*]. (GOST 26935-86). Moscow, USSR: Izdatelstvo standartov (in Russian).
- [12] Varghese, A., & Khadar, A. M. A. (2006). Highly selective derivative spectrophotometric determination of tin (II) in alloy samples in the presence of cetylpyridinium chloride. *Acta Chim. Slov.*, 53, 374–380.
- [13] Ramesh, K., & Harish, K.S. (2014). A rapid extractive spectrophotometric method for the determination of tin with 6-chloro-3-hydroxy-2-(2'-thienyl)-4-oxo-4H-1-benzopyran. *Adv. Chem.*, 2014, 1–6. doi: 10.1155/2014/750973
- [14] Abbasi-Tarighat, M. (2013). Kinetic-spectrophotometric determination of tin species using feed-forward neural network and radial basis function network in water and juices of canned fruits. *Anal. Chem.: Indian J.*, 12, 256–263.
- [15] Sokolov, M. A., Anufrieva, O. Yu., & Osalikhin, A. A. (2011). *Russian Patent. No. 2412433*, Moscow, Russian Federation. Izdatelstvo standartov.
- [16] Rončević, S., Benutić, A., Nemet, I., & Gabelica, B. (2012). Tin content determination in canned fruits and vegetables by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Int. J. Anal. Chem.*, 2012, 1–7. doi: 10.1155/2012/376381
- [17] Perring, L., & Basic-Dvorzak, M. (2002). Determination of total tin in canned food using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.*, 374, 235–243. doi: 10.1007/s00216-002-1420-x
- [18] Knape, J. K., Herman, V., Buchtova, R., & Vosmerova, D. (2009). Determination of Tin in Canned Foods by Atomic Absorption Spectrometry. *Czech J. Food Sci.*, 27, 407–409.
- [19] Tsogas, G. Z., Giokas, D. L., & Vlessidis A. G. (2009). Graphite furnace and hydride generation atomic absorption spectrometric determination of cadmium, lead, and tin traces in natural surface waters: Study of preconcentration technique performance. *J. Hazard. Mat.*, 163, 988–994. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.098
- [20] Korostelev, P. P. (1964). [*Preparation of solutions for chemical and analytical works*]. Moscow, USSR: Nauka (in Russian).
- [21] Nazarenko, V. A., & Antonovich, V. P. (1973). [*Trioxyluorones*]. Moscow, USSR: Nauka (in Russian).
- [22] Chmilenko, T. S., Ivanitsa, L. A., & Chmilenko, F. A. (2013). Substituent and environment influence on analytical properties of associates of xanthene dyes with polyhexamethyleneguanidine chloride. *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 21(20), 79–88. doi: 10.15421/081320
- [23] Chmilenko, T. S., & Chmilenko, F. A. (2012). [*Analytical chemistry of polyelectrolytes and their use in analysis*], Dnipropetrovsk, Ukraine: Izd-vo DNU (in Russian).
- [24] Nazarenko, V. A., Antonovich, V. P., & Nevskaya, Ye. M. (1971). Spectrophotometric determination of the hydrolysis constants of tin (IV) ions. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 16(7), 980–982.
- [25] Chmilenko, T. S., Ivanitsa, L. A., & Chmilenko, F. A. (2014). [Spectrophotometric determination of germanium in the coke, coal and plant materials]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov – Industrial laboratory. Materials diagnostics*, 80(11), 11–14 (in Russian).
- [26] Funk, W., Dammann, V., & Donnevert, G. (2007). *Quality Assurance in Analytical Chemistry*. (Second, Completely). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.