



UDC 543.42:546.8

GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION OF Ge (IV) AFTER ITS CLOUD POINT EXTRACTIONOlena M. Zhukovetska¹, Olena M. Guzenko¹, Tatiana M. Shcherbakova¹,
Michael V. Arabadji², Denys V. Snigur^{1*}¹ Odesa I.I. Mechnikov National University, Dvorianskaya str. 2, Odesa, 65082, Ukraine² State Institution «Ukrainian Research Institute of Medical Rehabilitation and Resort Therapy of the Ministry of Health of Ukraine», Lermontovskiy Lane 6, Odesa, 65014, Ukraine

Received 8 January 2023; accepted 24 March 2023; available online 25 April 2024

Abstract

In the current study the conditions for cloud point extraction preconcentration of Ge(IV) in the form of a complex with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium bromide in the micellar phase of the nonionic surfactant triton X-100 were studied and optimized. It is shown that the introduction of ammonium benzoate into the studied system with a Triton X-100 nonionic surfactant concentration of 0.5 vol.% and adjusting pH to 1.0 leads to the immediate initiation of the formation of a micellar phase at room temperature. The method of graphite furnace atomic absorption determination of Ge(IV) after its cloud point extraction preconcentration as complex with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium bromide has been developed. The calibration graph is linear in the concentration range of 0.05–5.5 mg/dm³, and the limits of detection and quantification are 0.015 and 0.05 mg/dm³, respectively. The proposed method has been successfully applied to the analysis of standard reference materials of geological samples, and the relative standard deviation does not exceed 4.9%.

Keywords: Germanium (IV); complexation; cloud point extraction; atomic absorption spectrophotometry; optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma.

ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНЕ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Ge(IV) ПІСЛЯ ЙОГО МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯОлена М. Жуковецька¹, Олена М. Гузенко¹, Тетяна М. Щербакова¹, Михайло В. Арабаджи²,
Денис В. Снігур^{1*}¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна² Державна установа «Український науково-дослідний інститут медичної реабілітації та курортології Міністерства охорони здоров'я України», пров. Лермонтовський, 6, м. Одеса, 65014, Україна**Анотація**

Вивчено та оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування Ge(IV) у вигляді комплексу з бромідом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірілію у міцелярну фазу неіоногенного ПАР тритону X-100. Показано, що введення в систему бензоату амонію при pH 1.0 та концентрації тритону X-100 0.5 об.% призводить до ініціювання утворення міцелярної фази за кімнатної температури. Розроблено методіку електротермічного атомно-абсорбційного визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування. Градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0.05-5.5 мг/дм³, а межі виявлення та визначення відповідно дорівнюють 0.015 та 0.5 мг/дм³. Запропонована методіка апробована при аналізі стандартних зразків геологічних матеріалів, а відносне стандартне відхилення не перевищує 4.9%.

Ключові слова: Германій(IV); комплексоутворення; міцелярна екстракція, атомно-абсорбційна спектрофотометрія; оптико-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою.

*Corresponding author: e-mail: 270892denis@gmail.com

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i1.296398

Вступ

Германій – хімічний елемент головної підгрупи 14 групи 4 періоду періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва, атомний номер 32, твердий метал сіро-білого кольору із металевим блиском. У неорганічних сполуках виявляє ступені окиснення +2 та +4, а також може існувати у вигляді металоорганічних сполук різної будови. Германій та його сполуки широко застосовуються у волоконній та тепловізійній оптиці, виробництві каталізаторів та електроніці. Біологічна активність сполук Германію сприяє їх застосуванню у створенні нових лікарських засобів [1]. Своєю чергою це спонукає й до розвитку аналітичної хімії Германію. Серед методів визначення Ge(IV) необхідно відмітити мас-спектроскопію з індуктивно-зв'язаною плазмою [2; 3], атомно-абсорбційну спектроскопію з електро-термічною атомізацією та гідридну генерацією [4–8], методи рентгенівської флуоресценції [9; 10], а також вольтамперометрію [11]. Особливе місце серед методів визначення Ge(IV) посідає спектрофотометрія. Необхідно відмітити, що, поряд із простотою та чутливістю, реакції утворення триоксифлуоронатів, комплексів з о-гідроксиазосполуками, іонних асоціатів з катіонними барвниками або гетерополікислот не відрізняються селективністю, що суттєво обмежує можливості спектрофотометрії [12–14].

З одного боку проблему селективності визначення Ge(IV) можна вирішити із застосуванням атомно-абсорбційної спектроскопії, а досягти підвищення чутливості – за рахунок його попереднього концентрування. Серед методів концентрування слідових кількостей особливе місце посідають екстракційні, зокрема міцелярна екстракція [15]. Умовою екстракційного вилучення іонів металів є їх попереднє зв'язування у гідрофобні комплекси. В наших попередніх дослідженнях детально вивчено особливості синтезу, фізико-хімічні характеристики похідних 6,7-дигідроксибензопірилію та їх взаємодії з Ge(IV) у розчинах [16–18].

Метою даної роботи є оптимізації умов електротермічного атомно-абсорбційного визначення Ge(IV) після його міцелярно-екстракційного концентрування у формі комплексу з бромідом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію.

Експериментальна частина

Інтегральні величини атомного поглинання Ge вимірювали із використанням атомно-абсорбційного спектрофотометру Сатурн-3 із електротермічним атомізатором Графіт-2. Аналізовані розчини об'ємом 20 мкл вводили у графітову трубчасту піч за допомогою автоматичного дозуючого пристрою. Використовували дейтерієву корекцію неселективного фонового поглинання. В якості джерела первинного випромінювання використовували високо-частотну спектральну безелектродну лампу ВСБ-2 із живленням генератором ППБЛ-3, яка має більшу інтенсивність та стабільність випромінювання порівняно із відповідною лампою з порожнистим катодом [19]. Вимірювання атомного поглинання проводили за довжини хвилі 265.1 нм, ширині щілини монохроматора – 0.5 нм та сталій часу – 1 с.

Кислотність досліджуваних розчинів контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63-07 в парі з хлоридно-срібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ на іонометрі І-160. Для визначення Ge(IV) методом оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП-ОЕС) застосовували спектрометр Optima 2100DV (Perkin-Elmer) із кварцовим пальником. Вимірювання аналітичного сигналу проводили за наступних операційних параметрів: потужність 1300 Вт, витрати аргону (подача проби – 0.8 дм³/хв, допоміжний потік – 0.2 дм³/хв, плазмоутворюючий потік – 15 дм³/хв), аксіальне спостереження плазми, швидкість введення аналізованого розчину – 1.5 см³/хв, час розпилення досліджуваного розчину – 45 с, аналітична лінія Ge 209.426 нм.

Досліджений у роботі реагент бромід 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (ДФДОХ) синтезували аналогічно до інших похідних [16–18]. Робочий розчин ДФДОХ із концентрацією 1·10⁻³ моль/дм³ готували, розчиняючи точну наважку сухого реагенту в етанолі. Стандартний 1 мг/см³ розчин Ge(IV) готували розчиненням 0.1441 г оксиду (ос. ч) у розчині лугу, який нейтралізували хлоридною кислотою та розбавляли дистильованою водою до 100 см³. Розчини із меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед застосуванням. Для проведення міцелярної екстракції використовували 10 %-ий водний розчин нейногенної поверхнево-активної речовини

Тритон X-100 та 0.5 моль/дм³ розчин амоній бензоату в якості низькотемпературного ініціатору утворення міцелярної фази. В роботі використовували реактиви кваліфікації не нижче "х.ч.", необхідне рН середовища створювали розчинами мінеральних кислот, натрій гідроксиду та універсальним буферним розчином.

Результати і обговорення

Умови міцелярної екстракції Ge (IV) з ДФДОХ

Як було встановлено нами раніше, Ge(IV) утворює із ДФДОХ у кислому середовищі за рН 1.5 комплекс складу 1:2 [18]. На ефективність міцелярно-екстракційного концентрування суттєво впливає кислотність середовища, концентрація Тритону X-100, ініціатору утворення міцелярної фази та хелатуючого реагенту. Нами досліджено вплив перелічених факторів на величину інтегральної абсорбційності атомів Ge (рис. 1).

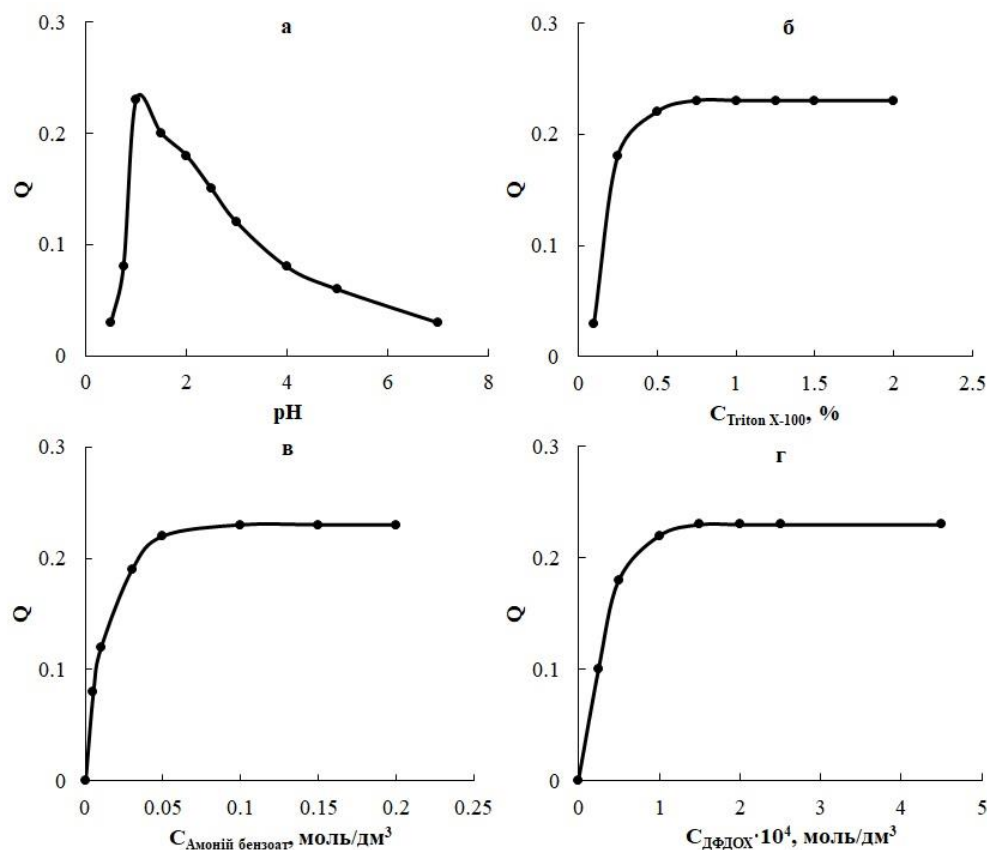


Fig. 1. Influence of medium acidity (a), Triton X-100 content (b), initiator concentration (c) and reagent concentration (d) on the value of integrated absorption (Q) at the cloud point extraction of 1.5 mg/dm³ Germanium

Рис. 1. Вплив кислотності середовища (а), вмісту Тритону X-100 (б), концентрації ініціатору (в) та концентрації реагенту ДФДОХ (г) на величину інтегральної абсорбційності при міцелярно-екстракційному вилученні 1.5 мг/дм³ Германію

Як видно з Рис. 1 (а) максимальне вилучення комплексу спостерігається за рН 1.0. Спостережуваний зсув рН оптимальної взаємодії в більш кислу область порівняно із водними розчинами (рН 1.5), ймовірно, пов'язаний із впливом нейногенної поверхнево-активної речовини Тритону X-100, який полягає у зміні сольватаційних характеристик середовища. Максимальний аналітичний сигнал спостерігається за умови використання для міцелярної екстракції розчинів, що містять 0.5 об.% Тритону X-100. Необхідно зазначити, що без введення в

систему ініціатору міцелярна екстракція за кімнатної температури не відбувається (рис. 1в), а оптимальним є вміст 0.05 моль/дм³ амоній бензоату. Для повного зв'язування Германію(IV) у гідрофобний комплекс, який екстрагується в міцелярну фазу Тритону X-100, потрібно вводити 1 · 10⁻⁴ моль/дм³ реагенту ДФДОХ.

Вплив температури графітової печі на величину інтегральної абсорбційності атомів Ge на стадіях піролізу та атомізації наведено на рис. 2.

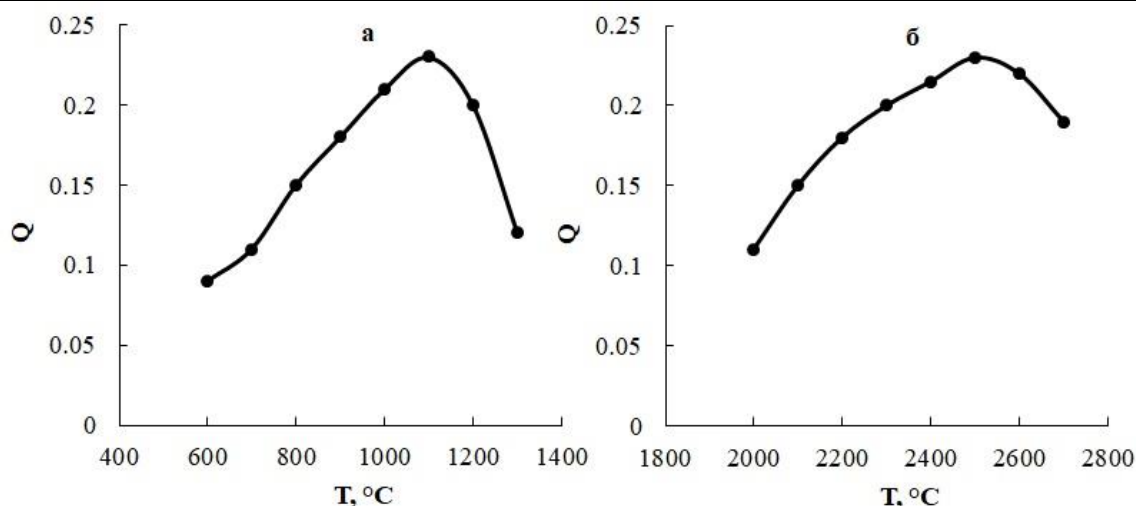


Fig. 2. Influence of graphite furnace temperature (T , °C) at the stages of pyrolysis (a) and atomization (b) on the value of integrated absorption (Q) of 1.5 mg/dm^3 Germanium

Рис. 2. Вплив температури графітової печі (T , °C) на стадіях піролізу (а) та атомізації (б) на величину інтегральної абсорбційності (Q) 1.5 мг/дм^3 Германію

З рис. 2а, б видно, що найбільші значення інтегральної абсорбційності атомів Ge спостерігаються за температур піролізу та атомізації 1100 °C та 2500 °C відповідно, що

дозволило оптимізувати операційні параметри нагріву атомізатора «ГРАФІТ-2», які наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Операційні параметри атомізатора «ГРАФІТ-2» при визначенні Германію

Table 1

Operational parameters of the "GRAFIT-2" atomizer for Germanium determination

Стадія	Температура печі, (°C)	Швидкість нагріву (°C/с)	Час нагріву (с)	Витрата аргону (л/год)
Висушування	120	15	20	20
Озолення, плавний нагрів	1100	100	25	20
Озолення, постійний нагрів	1100	0	30	20
Передатомізація	1100	0	3	0
Атомізація	2500	400	8	0
Очищення	2600	400	3	30

Аналітичне застосування міцелярної екстракції $Ge(IV)$ з ДФДОХ.

Градувальний графік для атомно-абсорбційного визначення $Ge(IV)$ після його міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексу з ДФДОХ є лінійним ($R^2 = 0.999$) в інтервалі концентрацій $0.05\text{--}5.5 \text{ мг/дм}^3$ і описується рівнянням $Q = (0,1710 \pm 0,0013)C_{Ge}$. Межі виявлення (3σ) та визначення (10σ) відповідно дорівнюють 0.015 та 0.5 мг/дм^3 .

Для побудови градувального графіка у центрифужні пробірки місткістю 50 см^3 вносять аліквоти стандартного розчину Германію(IV) так, щоб з урахуванням розведення (30 см^3) його концентрація знаходилася в інтервалі $0.3\text{--}50 \text{ мг/дм}^3$, додають 3 см^3 тритону X-100 з концентрацією $10 \text{ об.}\%$, 3 см^3 $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ розчину

ДФДОХ, потім вносять 3 см^3 0.5 моль/дм^3 розчину бензоату амонію та додають 0.5 моль/дм^3 розчин сульфатної кислоти до рН 1.0 для ініціювання утворення міцелярної фази. Додають дистильовану воду до загального об'єму 30 см^3 . Для відділення міцелярної фази пробірки центрифугують 3 хвилини зі швидкістю 2000 об/хв . Водну фазу відокремлюють декантацією, а міцелярну фазу розбавляють до загального об'єму 5 см^3 ізопропіловим спиртом. Вимірюють величину інтегральної абсорбційності атомів Ge відповідно до температурної програми графітової печі (табл. 1).

Для розкладання аналізованих зразків застосовували загальні прийоми кислотного розкладання силікатних порід. Наважки тонкоподрібненої проби ($1.5\text{--}2.0 \text{ г}$) уміщують у платинову чашку і змочують дистильованою

водою. Приливають 3–5 см³ Н₃РО₄, 10 см³ концентрованої НF та 3–5 см³ концентрованої ННО₃ і нагрівають спочатку на водяній бані, а потім на плитці до густого сиропоподібного залишку. Стінки чашок обмивають дистильованою водою і знову випарюють до сиропоподібної маси. Цю операцію повторюють 1–3 рази до видалення слідів фторидів. Залишок від розкладання нагрівають з 5–8 см³ дистильованої води до розчинення і охолоджують. Для міцелярно-екстракційного концентрування та подальшого електротермічного атомно-абсорбційного визначення Германію(IV)

розчини, одержані після прободіготовки, кількісно переносять в центрифужні пробірки ємністю 50 см³ та виконують аналіз як для побудови градуовального графіку. Вимірюють інтегральну абсорбційність атомів Ge відповідно до температурної програми графітової печі, а концентрацію знаходять за градуовальним графіком або методом стандартних добавок.

Результати електротермічного атомно-абсорбційного визначення Ge(IV) після його міцелярної екстракції з ДФДОХ у стандартних зразках узагальнені в Таблиці 2.

Таблиця 2

Результати визначення Германію(IV) (n = 3; P = 0.95)

Table 2

Results of determination of Germanium(IV) (n = 3; P = 0.95)

Об'єкт аналізу	Сертифікований вміст, %	Знайдено, %	RSD, %	Знайдено ІЗП-ОЕС, %	RSD, %
СГХ-5	1.4·10 ⁻⁴	(1.44±0.084)·10 ⁻⁴	4.7	(1.38±0.091)·10 ⁻⁴	5.3
СТ-1А	1.6·10 ⁻⁴	(1.56±0.093)·10 ⁻⁴	4.8	(1.51±0.088)·10 ⁻⁴	4.7
СГД-2	1.3·10 ⁻⁴	(1.23±0.075)·10 ⁻⁴	4.9	(1.33±0.068)·10 ⁻⁴	5.1

Як видно з Табл. 2, одержані результати добре узгоджуються з сертифікованим вмістом Германію(IV) та результатами визначення методом ІЗП-ОЕС, що свідчить про придатність пропонованої методики для визначення Германію(IV).

Висновки

Таким чином, в даній роботі досліджено умови міцелярно-екстракційного вилучення Германію (IV) з бромідом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію у міцелярну фазу

Тритону Х-100 з подальшим електротермічним атомно-абсорбційним детектуванням. Визначені основні хіміко-аналітичні характеристики запропонованої методики та показано, що вона придатна для визначення слідових кількостей Германію (IV) у геологічних матеріалах.

Подяки

Олена Жуковецька вдячна підтримці Міжнародного Вишеградського фонду (номер договору 52310573).

References

- [1] Scoyer, J., Guislain, H. J., Wolf, H. (2000) Germanium and Germanium Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 16, 629–641. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_351.
- [2] Sabarudin, A., Umemura, T., Motomizu, S. (2011) Chitosan functionalized with di-2-propanolamine: Its application as solid phase extractant for the determination of germanium in water samples by ICP-MS. *Microchem. J.* 99, 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.03.004>
- [3] Ponomarenko, O., Samchuk, A., Vovk, K., Shvaika, I., Grodzinskaya, G. (2019). Germanium determination in environmental object by the method of mass spectrometry with inductively coupled plasma. *Ukrainian Chemistry Journal*, 85(4), 110–113. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.85.4.2019.110-113>
- [4] McMahon, M., Regan, F., Hughes, H. (2006) The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Food Chem.* 97, 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.018>
- [5] Matusiewicz, H., Krawczyk, M. (2000) Determination of germanium and tin and inorganic tin species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Lett.* 43, 2543–2562. <https://doi.org/10.1080/00032711003725631>
- [6] Bojkübayram, A.E., Volkan, M. (2000) Cloud point preconcentration of germanium and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55: 1073–1080. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(00\)00233-0](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00233-0)
- [7] Schreiter, N., Wiche, O., Aubel, I., Roode-Gutzmer, Q., Bertau, M. (2021) Determination of germanium in plant and soil samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR CS GFAAS) with solid sampling, *Journal of Geochemical Exploration*, 220, 106674, <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106674>.
- [8] Kaya, M., Volkan, M. (2011) Germanium determination by flame atomic absorption spectrometry: An increased vapor pressure-chloride generation system, *Talanta*, 84 (1), 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.12.029>

- [9] Skwarczynska-Wojta, A.L., Piech, A. & Wojton, A. (2021) Determination of germanium and other trace elements concentration in mineral waters of Low Beskid (Poland) used for crenotherapy. *Environ Earth Sci*, 80, 57 <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09344-1>
- [10] Ezer, M., Gondi, R., Kennehan, E., Simeonsson, J.B. (2019) Trace determination of Germanium by continuous flow hydride generation laser-induced fluorescence spectrometry, *Anal. Lett.*, 52(7), 1125–1137. <https://doi.org/10.1080/00032719.2018.1521827>
- [11] Gökmeşe, F., Gökmeşe, E., Solak, A.O. (2008) A new adsorptive square-wave stripping voltammetric method for the trace analysis of germanium. *Hacettepe J. Biol. Chem.* 36, 215–221.
- [12] Tomita, H., Samukawa, N., Asano, M., Yamaguchi, T., Matsumura, H., Fujita, Y. (2016) Spectrophotometric determination of germanium(IV) and organogermanes with o-sulfophenylfluorone. *Bunseki kagaku*. 65, 465–470. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.65.465>
- [13] Ivanyca, L.A., Klymkyna, A.Ju., Chmylenko, T.S., Chmylenko F.A. (2016) [Determination of tin and germanium with nonylfluorone and polymer flocculants in plant materials], *Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu. Seriâ himiâ*, 24(1), 27–35. (In Russian) <https://doi.org/10.15421/081605>
- [14] Selivanova, T., Vishnikin, A., Tsiganok, L. (2020) Visual test determination of trace amounts of germanium in the form of an ionic associate of 12-molybdogermanate with astraflorin, *E3S Web of Conferences* 166, 01013. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016601013>
- [15] Snigur, D., Azooz, E.A., Zhukovetska, O., Guzenko, O., Mortada, W. (2023) Recent innovations in cloud point extraction towards a more efficient and environmentally friendly procedure, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 164, 117113. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117113>
- [16] Snigur, D., Barbalat, D., Fizer, M., Chebotarev, A., Shishkina, S. (2020) Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies. *Tetrahedron*. 76, 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
- [17] Fizer, M., Fizer, O., Barbalat, D., Shishkina, S., Snigur, D. (2022) Structural peculiarities of new benzopyrylium dyes: X-ray, FT-IR, and DFT complex study. *J. Molec. Struct.* 1252, 132178. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132178>
- [18] Zhukovetska, O.M., Guzenko, O.M., Mariychuk, R.T., Snigur, D.V. (2023) Complexation of Ge(IV) with 6,7-dihydroxybenzopyrylium derivatives and their analytical application. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(3), 460–467. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.287489>
- [19] Zakhariya, A.N., Olenovich, N.L., Dranitskaya, R.M. (1980) Determining germanium by atomic absorption spectrometry. *J Appl Spectrosc* 33, 1047–1051. <https://doi.org/10.1007/BF00608373>