

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

Հայաստանի քիմիական հանդես  
Химический журнал Армении 75, №2, 2022 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.2-149

**РАЗРАБОТКА ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ГЕРМАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КРЕМНИЯ**

**Ջ.Ք. ԱՅՐԻԱՆ\*, Ա.Ա. ԿԱՐԱՍԵՅԱՆ, Ն.Ա. ՕԳԱՆՅԱՆ, Լ.Ա. ՄԻՐԶՅՈՅՆ և  
Լ.Տ. ԲԱԴԿՍԱՐՅԱՆ**

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна  
НАН Республики Армения  
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна 2 пер., д. 10  
\*E-mail: hairiyanelza@gmail.com

Поступило 18.05.2022

Спектрофотометрическим методом установлено, что избирательное определение германия (IV) в присутствии кремния (IV) достигается тем, что анализируемый раствор последовательно обрабатывают раствором молибдата натрия в присутствии азотной кислоты при pH (0.50-0.65) при концентрации молибдата натрия  $(1.2-3.0) \cdot 10^{-2}$  M и раствором метиленового голубого также в присутствии азотной кислоты при pH (0.1-0.15).

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Малые количества германия наиболее часто определяют фотометрически. Из-за относительно малой избирательности фотометрическое определение германия в сложной смеси возможно лишь после отделения его от сопутствующих элементов. С этой целью наиболее часто применяется дистилляция германия в виде  $\text{GeCl}_4$ , или же экстракция германия органическими растворителями, преимущественно четыреххлористым углеродом [1].

Из фотометрических методов определения германия наиболее чувствительны методы, использующие комплексные ассоциаты молибдогерманиевой кислоты (МГК) с основными красителями (ОК) [2-9]. Однако все эти методы не применимы в тех случаях, когда анализируемый раствор содержит кремний и требуется отделение германия так, чтобы в дистиллят или реэкстракт  $\text{GeCl}_4$  не попадал кремний.

Наиболее часто методы с применением фенилфлуорона и других триоксифлуоронов [1] избирательны по отношению к кремнию, однако, по чувствительности они намного уступают методам с использованием соединений МГК-ОК. Следовательно, разработка метода определения германия, который обладал бы повышенной чувствительностью и позволила бы определить германий в присутствии кремния, стал бы надежным контрольным методом в химическом анализе.

Целью данного исследования является повышение избирательности определения Ge (IV) в присутствии Si (IV) при сохранении высокой чувствительности. Во всех известных работах по определению Ge (IV) с использованием соединений МГК-ОК (ОК – метиленовый голубой – МГ) [2], МГК образуется при  $C_{Mo(VI)} = 2.4 \cdot 10^{-3} M$  и  $pH \geq 1.0$ , т.е. в условиях, при которых хорошо образуется и молибдокремневая кислота (МКК) [10]. Учитывая то, что интервал кислотности количественного образования МГК возможно смещать в значительно более кислую область при повышении концентрации молибдата натрия, были найдены условия, обеспечивающие избирательное определение МГК в присутствии значительного количества Si (IV).

Поставленная задача решается тем, что МГК получают при  $pH$  0.5–0.7,  $C(Na_2MoO_4) = (1.2-3.0) \cdot 10^{-2} M$ , далее переводят ее в соединение с МГ – получают МГК-МГ при  $(0.8 - 1.4) M$  ( $HNO_3$ ) и  $C_{MG} = 1.65 \cdot 10^{-4} M$ , полученное твердофазное соединение отделяют центрифугированием, растворяют в 10 мл ацетона, содержащего 0.5 мл 8M  $HNO_3$  и спектрофотометрируют полученный раствор при  $\lambda = 656$  нм и  $l = 0,1$  см. Одновременно в тех же концентрационных условиях проводят "холостой" опыт. Ge(IV) определяют по предварительно полученному градуировочному графику. При этом значительно превышающие количества Si(IV) не мешают спектрофотометрическому определению Ge(IV), которое остается высокочувствительным, на фоне 28 мкг Si(IV), т.е. создается возможность количественного определения  $Ge^{IV}$  в присутствии более чем в 400 раз (в молях) превышающих количествах Si(IV).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

**Реагенты:** В работе использованы:  $6.0 \cdot 10^{-3} M$  исходный раствор германия (IV) с  $pH$  7.2, приготовленный растворением 0.144 г  $GeO_2$  (ос.ч.) в дистиллированной воде с добавлением небольших количеств NaOH (ос.ч.), 0.01M исходный раствор  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  (ч.)  $pH$  2.6 стандартизированный гравиметрически, 0.024 M раствор  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  (ч.д.а.), 0.1%-ный водный раствор МГ (ч.д.а.), азотная кислота (ос.ч.) и ацетон (ч.). Все растворы хранились в полиэтиленовой посуде. Оптическую плотность ацетоновых растворов соединений МГК-МГ, МКК-МГ и изополимолибдат ионов измеряли на спектрофотометре СФ-26

при  $\lambda = 656 \text{ нм}$ ,  $l = 0,1 \text{ см}$ , а значения рН водных растворов – на потенциометре рН 340.

**Выполнение определения:** 1-2 мл слабокислого раствора, содержащего от 7.0 нг–14 мкг Ge(IV) и 28 мкг Si(IV) помещают в коническую пробирку, добавляют 1.0 мл 0.12 М свежеподкисленного раствора  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , создают рН 0.5 введением  $\text{HNO}_3$ , размешивают и выдерживают 3 мин. для количественного образования МГК. Затем прибавляют 2.0 мл 4 М  $\text{HNO}_3$ , 0.5 мл 0.1% водного раствора МГ, доводят объем водой до 10мл, размешивают в течение 3 мин. Осадок соединения МГК-МГ отделяют трехминутным центрифугированием, раствор декантируют, осадок в той же пробирке растворяют в 10 мл ацетона, содержащего 0.5 мл 8М  $\text{HNO}_3$  и полученный раствор спектрофотометрируют при  $\lambda = 656 \text{ нм}$  и  $l = 0.1 \text{ см}$ . Одновременно в тех же концентрационных условиях проводят "холостой" опыт.  $\text{Ge}^{\text{IV}}$  определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

Твердофазные соединения МГК-МГ отделяли центрифугированием растворов в течение 3 мин на лабораторной центрифуге марки ОПн-3, 3000 об/мин,  $\tau = 3 \text{ мин}$  [12].

### Кислотность среды в процессе образования МГК

На основании данных о светопоглощении продуктов внешнесферного взаимодействия МГК-ОК установлено, что, независимо от природы ОК [3-11], оптимальной для количественного образования МГК является область рН 1.4-4.2 .

Однако, при этом заметно образуется и МКК [10], что при определении Ge(IV) приводит к неправильным результатам. Исходя из того, что интервал кислотности количественного образования МГК при повышении концентрации молибдата натрия, возможно смещать в значительно более кислую область – рН 0.5-0.65, где МКК практически не образуется.

Данные приведенные на рис. 1 показывают, что при

$$C_{\text{Ge}} = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ М};$$

$$C_{\text{Mo}} = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$C_{\text{МГ}} = 1.65 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$C_{\text{Si}} = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

$$\tau = 5 \text{ мин}$$

оптимальной для количественного образования МГК в присутствии МКК является область рН 0.5-0.65.

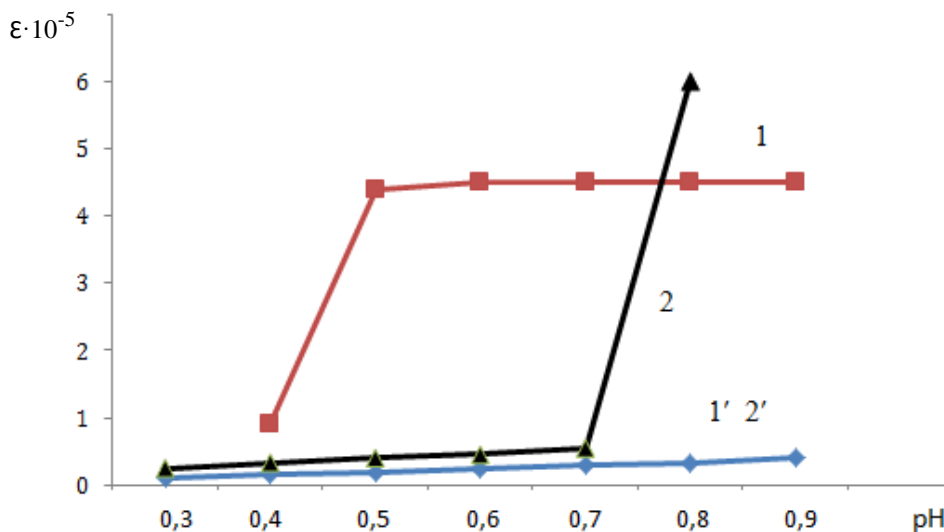


Рис. 1 Зависимости  $\epsilon$  ацетоновых растворов МГК-МГ (1), МКК-МГ (2) и изополимолибдат ионов (1' и 2') от кислотности соответствующих водных растворов.

$C(\text{Ge}^{\text{IV}}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $C(\text{МГ}) = 1.65 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $C(\text{Si}^{\text{IV}}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  
 $C(\text{HNO}_3) = 1.0 \text{ M}$  (в процессе образования МГК –МГ)

Согласно данным, приведенным на рис. 2, количественное образование соединения МГК-МГ происходит в интервале концентрации  $C(\text{HNO}_3) = (0.8-1.4) \text{ M}$ . Ацетоновые растворы соединения МГК-МГ, полученные в указанном интервале, характеризуются постоянным значением  $\epsilon = 4.5 \cdot 10^5$ . При  $C(\text{HNO}_3) > 1.4 \text{ M}$  резко падает выход соединения МГК-МГ, т.е. оно не образуется количественно, при  $C(\text{HNO}_3) < 0.8 \text{ M}$  образуются и простые соли красителя (изополимолибдаты), что приводит к завышенным результатам.

Далее в условиях оптимальной кислотности образования МГК-МГ изучались концентрационные зависимости образования последнего от концентраций молибдена (VI) и МГ. Количественное образование МГК-МГ соединения происходит в интервале концентрации молибдато-иона  $(1.2 \div 3.0) \cdot 10^{-2} \text{ M}$  (рис. 3). При этом сигналы холостых опытов ничтожно малы. При  $C_{\text{Mo(VI)}} < 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  соединение МГК-МГ не образуется количественно, при  $C_{\text{Mo(VI)}} > 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  резко возрастают сигналы, как холостых растворов, так и соединения МГК-МГ, что приводит к завышенным результатам (рис.3).

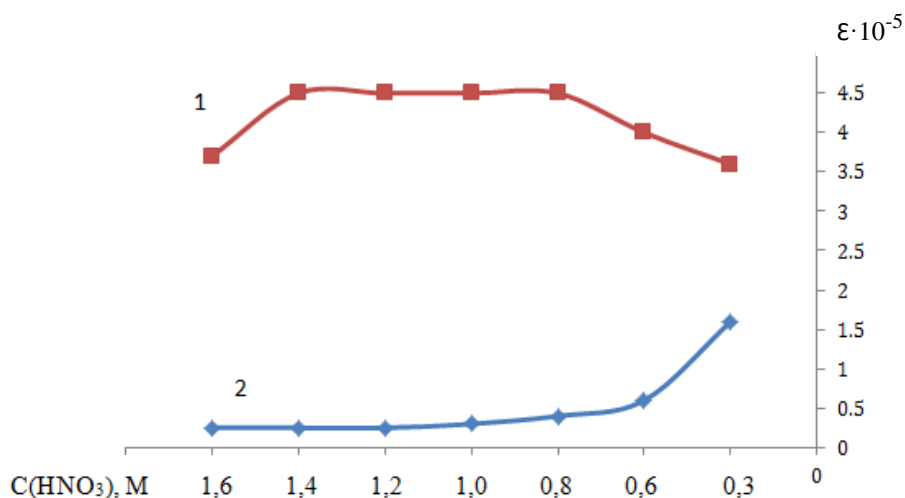


Рис.2 Зависимости  $\epsilon$  ацетоновых растворов МГК-МГ (1) и изополимолибдат ионов (2) от кислотности соответствующих водных растворов.  
 $C(\text{Ge}^{\text{IV}}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C(\text{Mo}) = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $C(\text{МГ}) = 1.65 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{pH}_{\text{МГК}} 0.6$

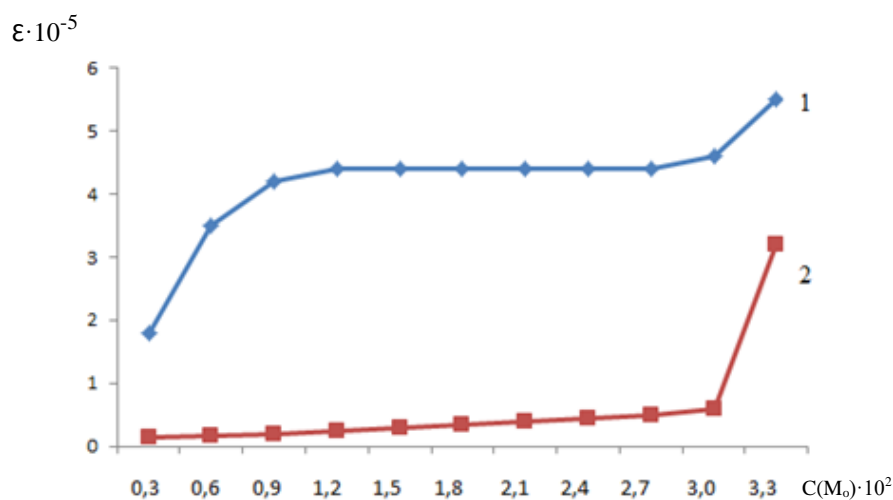


Рис.3 Зависимости  $\epsilon$  ацетоновых растворов соединений МГК-МГ (1) и изополимолибдат ионов (2) от концентрации молибдата натрия  
 $C(\text{Ge}^{\text{IV}}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C(\text{МГ}) = 1.65 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $\text{pH}_{\text{МГК}} 0.6$ ;  $C(\text{HNO}_3(\text{МГК-МГ})) = 1.0 \text{ M}$

Согласно данным (рис. 4) для количественного образования соединения МГК-МГ оптимальной является концентрация МГ в интервале  $(1.3 \div 3.3) \cdot 10^{-4} \text{ M}$ .

Экспериментальные данные показывают, что МГК образуется количественно уже после одномоментного выдерживания растворов.

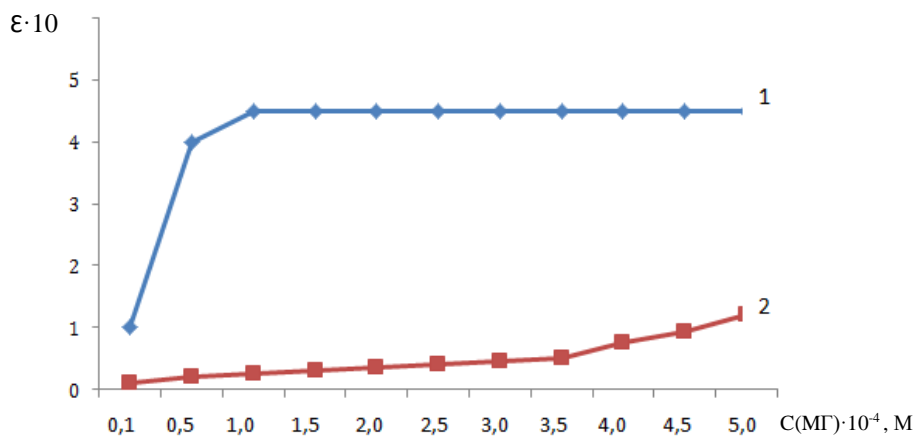


Рис.4 Зависимости  $\epsilon$  ацетоновых растворов соединений МГК-МГ (1) и изополимолибдат ионов (2) от концентрации МГ.  
 $C(\text{Ge}^{\text{IV}}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C(\text{Mo}) = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $\text{pH}_{\text{МГК}} 0.6$ ;  $C(\text{HNO}_3(\text{МГК-МГ})) = 1.0 \text{ M}$

Зависимость значений относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) от определяемых содержаний  $\text{Ge}(\text{IV})$  на фоне  $28 \text{ мкг Si}(\text{IV})$  изучалась при различных концентрациях  $\text{Ge}(\text{IV})$  (в диапазоне от  $7.0 \text{ нг Ge/мл}$  ( $S_r = 0.32$ ) до  $14 \text{ мкг Ge/мл}$  ( $S_r = 0.008$ )) и для каждой отдельной концентрации последнего было проведено 10-12 параллельных определений.

Согласно полученным данным, значительно превышающие количества кремния не мешают спектрофотометрическому определению германия, которое остается высокочувствительным ( $\epsilon_{\text{МГК-МГ}} = 4.5 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;  $C_n = 7.0 \text{ нг Ge/мл}$ ;  $C_B = 14 \text{ мкг Ge/мл}$ ).

#### Таблица

#### Результаты определения $\text{Ge}(\text{IV})$ в присутствии $\text{Si}(\text{IV})$ $n = 10$ ; $p = 0.95$

Взято		Определено $\text{Ge}(\text{IV}) \text{ мкг}$	$S_r$
$\text{Ge}(\text{IV}) \text{ мкг}$	$\text{Si}(\text{IV}) \text{ мкг}$		
0.07	28	0.072	0.320
7.20	28	7.20	0.12
14.0	28	14.05	0.008

В выбранных оптимальных условиях ( $\text{pH}_{\text{МГК}} (0.5-0.7)$ ;  $C_{\text{МГК-МГ}} = (0.8-1.4) \text{ M HNO}_3$ ;  $C_{\text{МГ}} = 1.65 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $C(\text{Na}_2\text{MoO}_4) = (1.2-3.0) \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ).

Разработанный метод прост в исполнении и дает правильные результаты определения  $\text{Ge}(\text{IV})$ . По чувствительности он не уступает известным высокочувствительным методам и, в отличие от последних, позволяет определять  $\text{Ge}(\text{IV})$  в присутствии значительно превышающих содержаний  $\text{Si}(\text{IV})$ .

**ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԲԱՐՁՐ ԶԳԱՅՆՈՒԹՅԱՄԲ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ  
ՍՊԵԿՏՐՈՖՈՏՄԵՏՐԻԿ ՄԵԹՈԴԻ ՄՇԱԿՈՒՄ ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ**

**Է.Բ. ՀԱՅՐԻՅԱՆ, Ա.Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն.Ա. ՕԳԱՆՅԱՆ, Լ.Ա. ՄԻՐԶՈՅԱՆ,  
Լ.Ս. ԲԱԴԴԱՍՅԱՆ**

Գերմանիումի փոքր քանակներն առավել հաճախ որոշում են լուսաչափական եղանակով: Օգտագործվող ռեագենտների համեմատական ցածր ընտրողականության պատճառով բարդ խառնուրդներում գերմանիումի որոշումը հնարավոր է դառնում միայն ուղեկցող տարրերից բաժանելուց հետո: Այդ նպատակով առավել հաճախ կիրառվում է գերմանիումի թորումը  $\text{GeCl}_4$ -ի ձևով կամ լուծահանումը օրգանական լուծիչներով, առավելապես  $\text{CCl}_4$ -ով:

Գերմանիումի լուսաչափական որոշման եղանակներից առավել զգայուն է մոլիբդենգերմանական հետերոպոլիթի (ՄԳԹ) և հիմնային ներկանյութերի (ՀՆ) փոխազդեցությունից առաջացած կոմպլեքսային ասոցիատների կիրառումը:

Սակայն բոլոր այդ եղանակները կիրառելի չեն, երբ հետազոտվող լուծույթում առկա է սիլիցիում: Այդ դեպքում պահանջվում է, որ  $\text{GeCl}_4$ -ի լուծույթի մեջ սիլիցիումը բացառվի:

Առավել հաճախ օգտագործվող եղանակներից ֆենիլֆլուորոնը և այլ տրիօքսիֆլուորոններ ընտրողական են սիլիցիումի նկատմամբ, սակայն զգայնությունը անհամեմատ զիջում են ՄԳԹ-ՀՆ կոմպլեքսային ասոցիատներն օգտագործող եղանակներին: Հետևաբար՝ գերմանիումի որոշման այնպիսի եղանակի մշակումը, որն օժտված կլինի բարձր զգայնությամբ և հնարավորություն կտա իրականացնելու գերմանիումի որոշումը սիլիցիումի առկայությամբ, կդառնա քիմիական անալիզի հոսալի, ստուգողական եղանակ:

Տվյալ աշխատանքի նպատակն է գերմանիումի որոշման ընտրողականության բարձրացումը սիլիցիումի նկատմամբ՝ միաժամանակ պահպանելով դրա որոշման բարձր զգայնությունը:

Հաշվի առնելով, որ ՄԳԹ-ի առաջացման թթվային միջակայքը կարելի է տեղաշարժել դեպի առավել թթվային մարզ ( $\text{pH } 0.50-0.65$ ), նատրիումի մոլիբդատի կոնցենտրացիայի բարձրացման պայմաններում  $\text{Si(IV)}$ -ի զգալի մեծ քանակների առկայությամբ մշակվել է  $\text{Ge(IV)}$ -ի որոշման բարձր զգայնության սպեկտրոֆոտոմետրիկ մեթոդ ( $\epsilon = 4.5 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $C_b = 7.0 \text{ ng Ge/մլ}$ ;  $C_d = 1.4 \text{ մկգ Ge/մլ}$ ):  $\text{Ge}$ -ի որոշումը տվյալ կոնցենտրացիայի միջակայքում հնարավոր է 28 մկգ  $\text{Si}$ -ի առկայությամբ:

**DEVELOPMENT OF A SELECTIVE HIGHLY SENSITIVE  
SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF  
GERMANIUM IN THE PRESENCE OF SILICON**

**E. Kh. HAIRIYAN\*, A. A. KARAPETYAN, N. A. OGANYAN, L. A. MIRZOYAN  
and L. S. BAGHDASARYAN**

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS RA  
Bld. 10, 2 Lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia

\*E-mail: hairiyanelza@gmail.com

Small amounts of germanium are most often determined photometrically. Due to the relatively low selectivity of the reagents used, the photometric determination of

germanium in a complex mixture is possible only after its separation from accompanying elements. For this purpose, the most commonly used is distillation of germanium in the form of  $\text{GeCl}_4$ , or its extraction with organic solvents, mainly with carbon tetrachloride. The spectrophotometric method has established that the selective determination of germanium (IV) in the presence of Si (IV) is achieved by sequential treatment of the analyzed solution with a solution of sodium molybdate in the presence of nitric acid at pH 0.50-0.65 at a concentration of sodium molybdate  $(1.2-3.0) \cdot 10^{-2}$  M and with a solution of methylene blue also in the presence of nitric acid at pH 0.1-0.15.

Of the photometric methods for the determination of germanium, the most sensitive are methods using complex associates (CA) of molybdo-germanic acid (MGA) with basic dyes (BD). However, all these methods are not applicable in cases where the analyzed solution contains silicon and it is required to separate germanium so that silicon does not get into the distillate or the  $\text{GeCl}_4$  re-extract.

Most often, methods using phenylfluorone and other trioxo-fluorones are selective with respect to silicon, but they are much inferior in sensitivity to methods using the MGA-BD compounds. Therefore, the development of a method for the determination of germanium, which would have increased sensitivity and would allow the determination of germanium in the presence of silicon, would become a reliable control method in chemical analysis.

The purpose of this study is to increase the selectivity of the determination of germanium (IV) in the presence of silicon (IV) while maintaining high sensitivity.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Назаренко В.А. // Аналитическая химия германия, М., Наука, 1973, с. 442.
- [2] Mirzoyan F.V., Tarayan V.M., Hairiyani E.Kh. // Anal. chim. Acta, 1981, v. 124, № 1, p. 185.
- [3] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М. и Айриян Э.Х. // ЖАХ, 1984, т. 39, № 11, с. 2010.
- [4] Мирзоян Ф.В., Петросян А.А., Айриян Э.Х. и др. // ЖАХ, 2000, т. 55, № 3, с.289-293.
- [5] Дубовик Д.В., Тихомирова Т.И., Иванов А.В. и др. // ЖАХ, 2003, т. 58, № 9, с. 802-819.
- [6] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Айриян Э.Х. // Хим. ж. Армении, 1979, т. 32, № 2, с. 106-112.
- [7] Лебедева Л.И., Цыганова З.Ф., Чернышова Е.В. // Вести ЛГУ, 1982, № 22, с. 115-118.
- [8] Ганаго Л.И. и Постак И.А. // ЖАХ, 1971, т. 26, № 1, с. 104-109.
- [9] Rora Gr, Paralessi J. // Talanta, 1969, v. 16, № 3, pp 315-321.
- [10] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Каранетян З.А. // ЖАХ, 1979, т. 32, № 8, т. 34, с. 1515-1522.
- [11] Mirzoyan F.V. // Collection materials of International polyoxometalate symposium, Jacobs University, Bremen, Germany, 28 July – 1 August, 2009.
- [12] Айриян Э.Х. // Хим. ж. Армении, 2016, т. 69, № 4, с. 436-443.