

УДК 543.421

## **DETERMINING THE ADSORPTION CAPACITY OF IMMOBILIZED MOLYBDO-PHOSPHORIC HETEROPOLY ACID BY MEANS OF FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY**

**V. Ischenko**

*National University of Food Technologies*

**M. Ischenko**

*Taras Shevchenko National University of Kyiv*

---

**Key words:**

*Heteropoly acid*

*Atomic absorption spectrometry*

*Measurement uncertainty*

**Article history:**

Received 30.10.2014

Received in revised form  
12.11.2014

Accepted 25.11.2014

**Corresponding author:**

V. Ischenko

**Email:**

[nickishchenko@ukr.net](mailto:nickishchenko@ukr.net)

---

**ABSTRACT**

Adsorbents based on heteropoly acids immobilized onto silica gel have wide application in catalysis and in the field of analytical chemistry. In this work, the analytical method for determining the adsorption capacity of adsorbent for immobilized molybdo-phosphoric heteropoly acid by means of flame atomic absorption spectroscopy was proposed. Measurement uncertainty of obtained analytical results was estimated. It was found, that maximum contribution to overall measurement uncertainty was introduced by the precision of analytical signal registration.

---

## **ВИЗНАЧЕННЯ ЄМНОСТІ СОРБЕНТУ ЗА ІММОБІЛІЗОВАНОЮ ФОСФОРМОЛІБДЕНОВОЮ ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТОЮ МЕТОДОМ ПОЛУМЕНЕВОЇ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕТРОСКОПІЇ**

**В.М. Іщенко**

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка*

**М.В. Іщенко**

*Національний університет харчових технологій*

*У статті запропоновано спосіб визначення ємності сорбенту за фосформолібденовою гетерополікислотою методом полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії та проведено оцінку невизначеності вимірювань. Встановлено, що найбільший вклад у сумарну невизначеність робить прецизійність, пов'язана з вимірюванням аналітичного сигналу.*

**Ключові слова:** *гетерополікислота, атомно-абсорбційна спектроскопія, невизначеність вимірювань.*

**Постановка проблеми.** Імобілізовані на поверхні неорганічних матеріалів гетерополікислоти (ГПК), зокрема ті, що містять Молібден, знайшли своє використання у багатьох галузях хімічної науки. Такі метаріали відомі як ефективні гетерогенні каталізатори в реакціях естерифікації насичених кислот [1, 2], окиснення етану до оцтової кислоти [3] та як фотокаталізатори розкладу органічних сполук, зокрема органічних токсикантів [4]. В аналітичній хімії іммобілізовані на неорганічних сорбентах гетерополікислоти знайшли застосування як твердофазні реагенти для визначення Фосфору [5] й Арсену [6], а також для попереднього сорбційного концентрування ряду елементів [7].

Оскільки ГПК добре розчинні у полярних розчинниках, для уникнення їх десорбції з поверхні носія іммобілізацію здійснюють шляхом ковалентного закріплення, імпрегнування та нековалентного закріплення на сорбентах з іммобілізованими четвертинним амонійними солями. В останніх двох випадках закріплення ГПК проводять з розчинів, які містять надлишок модифікатора [8], що ускладнює характеристику отриманих твердофазних реагентів, зокрема визначення ємності за модифікатором.

Одним з кращих методів визначення елементів у твердих матрицях є рентген-флуоресцентна спектроскопія, проте для її успішного застосування необхідна наявність стандартних зразків, ідентичних досліджуваним [9]. Метод полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії є кращим для визначення мікрокількостей молібдену, проте він непридатний для прямого аналізу твердих зразків [10], тому в більшості випадків тверді матриці переводять в розчинну форму або десорбують аналіт з подальшим інструментальним аналізом.

**Метою дослідження** є визначення молібдену методом полуменевої атомно-абсорбційної спектроскопії після його десорбції з поверхні кремнезему, модифікованого фосформолібденовою гетерополікислотою, й оцінка невизначеності вимірювань.

**Результати і обговорення.** Нітратну кислоту, калій гідроксид кваліфікації «х.ч.» використовували без додаткової очистки. Дистильовану воду додатково очищали перегонкою у кварцовому посуді. Розчин Молібдену (VI) для калібрування атомно-абсорбційного спектрометра готували розбавленням стандартного зразка Молібдену МСО 0016:1998 (Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України) згідно з інструкціями виробника.

У процесі дослідження використовували атомно-абсорбційний спектрометр ААС1N (Carl-Zeiss Jena, Німеччина), обладнаний пальником для полум'я ацетилен-повітря та лампою з порожнистим катодом на Молібден. Реєстрація атомного поглинання здійснювалась при довжині хвилі резонансної лінії 313,3 нм (струм лампи 5 мА, спектральна щільність 0,2 нм) у полум'ї ацетилен-повітря з відновною стехіометрією.

Пробопідготовку проводили таким чином: наважку кремнезему 0,0400 г з іммобілізованою ГПК переносили у мікропробірку на 2,0 мл, додавали 2,00 мл розчину NaOH з концентрацією 0,150 моль/л, піддавали дії ультразвуку впродовж 10 хв і центрифугували впродовж однієї хвилини з постійною швидкістю 6000 об/хв. Відбирали піпет-дозатором 0,250 мл розчину, перенесли у мірну колбу на 5,00 мл і доводили до мітки дистильованою водою. Визначення Молібдену в отриманому розчині проводили методом полуменевої

атомно-абсорбційної спектроскопії. Проводили три паралельні визначення кожної проби. Перевірку правильності здійснювали шляхом визначення ступеня повернення добавки стандартного розчину молібдену до холостої проби та до робочих проб (аналогічна наважка немодифікованого кремнезему). Результати визначення Молібдену в досліджуваних зразках (табл. 1) свідчать, що ступінь повернення несуттєво відрізняється від 100 %, що свідчить про правильність аналізу.

*Таблиця 1. Результати визначення Молібдену у зразках (n=3)*

Зразок	Добавка, мкг/мл	Знайдено, мкг/мл	Повернення, %	Ємність (Мо), г/г
1	-	91,0 (s=4)	-	101
	90	182 (s=3)	101	-
2	-	95,7 (s= 1,7)	-	106
	90	188 (s = 5)	103	-
холоста проба	-	-	-	-
	90	92(s=2,8)	102	-

*Оцінка невизначеності вимірювань.* Оцінку невизначеності вимірювань проводили згідно з рекомендаціями [11]. Математичну модель для обчислення вимірюваної величини (ємність сорбенту за Молібденом) можна записати таким чином:

$$a(\varepsilon_{Mo} / \varepsilon) = \frac{C_x \cdot V_5 \cdot V_2}{V_{0,25} \cdot m \cdot 10^6},$$

де  $C_x$  — концентрація Молібдену, знайдена з калібрувального графіка, мкг/мл;  $V_5$  — об'єм мірної колби на 5,00 мл;  $V_{0,25}$  — об'єм аліквоти 0,25 мл;  $V_2$  — об'єм NaOH, мл;  $m$  — маса наважки сорбенту, г;  $10^6$  — фактор переведення у розмірність г. Бюджет невизначеності наведено у табл. 2. Додатково в бюджет невизначеності було включено фактор «Невизначеність стандартного зразка», який пов'язаний з похибкою його атестації, та фактор «Збіжність між паралельними пробами», що не входять у модельне рівняння.

*Таблиця 2. Бюджет невизначеності*

Величина (X)	Значення величини	Стандартна невизначеність, $u(X)$ (закон розподілу)	Тип оцінки (джерело інформації)	Відносна невизначеність, %
$C_x$ , мкг/мл	91	6* (t-розподіл)	A	7
$V_5$ , мл	5	0,01 (трикутний)	B (сертифікат виробника)	0,2
$V_{0,25}$ , мл	0,25	0,001 (рівномірний)	B (сертифікат виробника)	0,6
$V_2$ , мл	2	0,01 (рівномірний)	B (сертифікат виробника)	0,6
$m$ , г	0,04	0,0002 (рівномірний)	B (сертифікат виробника)	0,4
Стандартний зразок, мкг/мл	1	0,006 (рівномірний)	B (сертифікат виробника)	0,6
Збіжність між пробами	1	0,03 (t-розподіл)	A	3

\* — похибка передбачення лінійної регресії,  $n=3$ , кількість рівнів калібрування — 7 [12].

Відносну сумарну стандартну невизначеність ємності за Молибденом обчислювали за законом додавання невизначеностей, при цьому вважали, що окремі складові не корелюють:

$$u_c, \% = \sqrt{\left(\frac{u(C_x)}{C_x}\right)^2 + \left(\frac{u(V_5)}{V_5}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{0,25})}{V_{0,25}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(\text{ст.зразок})}{\text{ст.зразок}}\right)^2} + \sqrt{\left(\frac{u(\text{збіжність})}{\text{збіжність}}\right)^2} = \sqrt{7^2 + 0,2^2 + 0,6^2 + 0,6^2 + 0,4^2 + 0,6^2 + 3^2} = 7,3\%$$

### **Висновки**

Методом атомно-абсорбційної спектроскопії можливе визначення ємності сорбенту за іммобілізованою фосформолібденовою гетерополікислотою після її десорбції у розчин. Найбільше впливають на сумарну невизначеність концентрація Молибдену, знайдена з калібрувального графіка ( $C_x$ ), та збіжність між пробами. Оскільки невизначеність  $C_x$  більше залежить від прецизійності обладнання (атомно-абсорбційного спектрометра), то при переході до більш прецизійного обладнання невизначеність аналізу може бути зменшена. Інші величини майже не впливають на сумарну невизначеність аналізу.

### **Література**

1. *Caetano C.S., Fonseca I.M., Ramos A.M., Vital J., Castanheiro J.E.* Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica // *Catalysis Communications*. — 2008. — Vol. 9. — P. 1996—1999.
2. *Verhoef M.J., Kooyman P.J., Peters J.A., van Bekkum H.* A study on the stability of MCM-41-supported heteropoly acids under liquid- and gas-phase esterification conditions // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 1999. — Vol. 27. — P. 365—371.
3. *Sopa M., Wąclaw-Held A., Grossy M., Pijanka J., Nowińska K.* Ethane to acetic acid oxidation over supported heteropoly acids // *Applied Catalysis A: General*. — 2005. — Vol. 285. — P. 119—125.
4. *Fuchs V.M., Soto E.L., Blanco M.N., Pizzio L.R.* Direct modification with tungstophosphoric acid of mesoporous titania synthesized by urea-templated sol-gel reactions // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2008. — Vol. 327. — P. 403—411.
5. *Shoji Motomizu, Zhen-Hai Li* Trace and ultratrace analysis methods for the determination of phosphorus by flow-injection techniques // *Talanta*. — 2005. — Vol. 66. — P. 332—340.
6. *Waraporn Som-aum, Haifang Li, Jiangjiang Liu and Jin-Ming Lin* Determination of arsenate by sorption pre-concentration on polystyrene beads packed in a microfluidic device with chemiluminescence detection // *Analyst*. — 2008. — Vol. 133. — P. 1169—1175.
7. *Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н.* Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. — М.: «Химия», 1982. — 208 с.

8. Дубовик Д.Б., Тихомирова Т.И., Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Шнигун О.А. Определение кремния, фосфора, мышьяка и германия в виде гетерополикислот // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т. 58. — С. 902—920.

9. Zaporozhets O.A., Kachan I.A., Zinko L.S., Bas J.P. and Davydov V.I. Interaction of Molybdo-phosphoric and Molybdo-antimono-phosphoric Heteropoly Acids with Silica Gels Modified with Aliphatic and Heterocyclic Quaternary Ammonium Salts // Adsorption Science & Technology. — 2011. — Vol. 29. — P. 319—330.

10. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ / Под ред. С. З. Яковлевой. — Л.: Химия, 1983. — 144 с.

11. Ellison S.L.R., Williams A. (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012) ISBN 978-0-948926-30-3. (доступный через [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)).

12. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ: В 2-х кн. Кн. 1 / Пер. с англ. — 2-е изд., перераб. и доп. / Н. Дрейпер, Г Смит. — М.: Финансы и статистика, 1986. — 366 с.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕМКОСТИ СОРБЕНТА ПО ИММОБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОСФОМОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЕ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**В.Н. Ищенко**

*Национальный университет пищевых технологий*

**Н.В. Ищенко**

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко*

*В статье предложен способ определения емкости сорбента по фосфомолибденовой гетерополикислоте методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии и проведена оценка неопределенности измерений. Определено, что наибольший вклад в суммарную неопределенность вносит прецизионность измерения аналитического сигнала.*

**Ключевые слова:** *гетерополикислота, атомно-абсорбционная спектроскопия, неопределенность измерений.*