

Primena reakcije katalitičke oksidacije mono-, di- i tri hidroksi arena vodonik peroksidom za određivanje mikrokoličina bakra

Ispitivana je mogućnost primene reakcije oksidacije hidroksi arena (hidrohinon, pirogalol, rezorcinol i 2-naftol) vodonik peroksidom za određivanje bakra, čija se koncentracija nalazi u intervalu od 1 do 10 g Cu/cm³ rastvora. Metoda je dala zadovoljavajuće rezultate sa rezorcinolom, hidrohonom i 2-naftolom, dok je sistem sa pirogalolom dao loše rezultate. Bakar se ovom metodom može odrediti u prisustvu deset puta viših koncentracija platine, nikla, cinka, kobalta, hroma, mangana, olova, kalaja, žive i arsena, dok prisustvo titana potpuno onemogućava njegovo određivanje (usled stvaranja narandžastog peroksititanil jona koji apsorbuje na oko 450 nm). Prisustvo seleno inhibiše, dok prisustvo nanogramskih količina gvoždja snažno katališe ove reakcije, tako da se bakar u njihovom prisustvu ne može odrediti.

Uvod

Hidroksi areni predstavljaju jedinjenja koja lako podležu oksidaciji vodonik peroksidom. Ovu reakciju, čiji su krajnji proizvodi jedinjenja tipa hinhidrona, ubrzava mala (katalitička) količina pojedinih metala, (Pine *et al.* 1984). Ova činjenica predstavlja osnovni preduslov za njihovo određivanje kinetičkom metodom.

Mnoge kinetičke metode za određivanje mikrokoličina metala se zasnivaju na reakcijama oksidacije organskih supstrata, (Mitić *et al.* 1997). Tako se, na primer, paladijum može odrediti oksidacijom 1-amino-2-naftol-4-sulfonske kiseline vodonik peroksidom u koncentraciji od samo 4 ng/cm³, (Vajgand *et al.* 1975). Kako oksidacija ovakvih organskih jedinjenja vodi stvaranju obojenih, uglavnom kondenzacionih proizvoda, to se praćenje kinetike oksidacije vrši spektrofotometrijski, (Yatsimirskij 1966; Peshkova & Gromova 1976).

Metoda prezentovana u ovom radu se bazira na katalitičkom dejstvu jona bakra(II) na oksidaciju fenolnih jedinjenja (hidrohinon, rezorcinol, pirogalol, 2-naftol) vodonik peroksidom u vodenom rastvoru, u cilju njego-

*Filip Bihelović
(1981), Srpskih
vladara 4b, učenik 4.
razreda
Hemijsko-prehrambene
tehnološke škole u
Beogradu*

*MENTOR:
Dr Gordana
Milovanović,
Hemijski fakultet
Univerziteta u
Beogradu, katedra za
analitičku hemiju*

vog kvantitativnog određivanja. Oksidacija npr. hidrohinona odvija se slobodno-radikalnim mehanizmom (Vollhardt, Schore 1996), pri čemu nastaje benzohinon. Ovaj hinon dalje reaguje sa ekvimolarnom količinom neizreagovanog hidrohinona, dajući kondenzacioni proizvod žute boje – hinhidron.

Eksperimentalni deo i metoda

Sve upotrebljene hemikalije bile su *pro analysi* kvaliteta i korišćene su bez prethodnog prečišćavanja.

Vodonik peroksid koncentracije 1.50 mol/dm^3 napravljen je razblaživanjem odgovarajuće količine komercijalnog 30%-nog rastvora, destilovanim vodom. Tačna koncentracija vodonik peroksida određivana je svakog dana, standardnom volumetrijskom metodom (titracijom joda koji se oslobodi u reakciji vodonik peroksida i kalijum jodida u kiseloj sredini, natrijum tiosulfatom koncentracije 0.1 mol/dm^3 , uz škrob kao indikator (Kolthoff 1951).

Rastvori hidroksi arena koncentracije $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, dobijeni rastvaranjem tačne (izračunate) mase hidroksi arena u destilovanoj vodi, čuvani su u normalnim sudovima obloženim aluminijumskom folijom (zaštita od svetlosti) i zatvoreni parafilmom (zaštita od vazdušnog kiseonika). Rastvori su korišćeni odmah nakon pripremanja.

Rastvor bakra ima početnu koncentraciju metala od 50 g/cm^3 .

Za sva spektrofotometrijska merenja korišćen je spektrofotometar GBC UV-VIS, model Cintra 10 sa kvarcnim kivetama optickog puta 1 cm. Sva merenje vršena su na sobnoj temperaturi (oko 25°C), bez prethodnog termostatiranja.

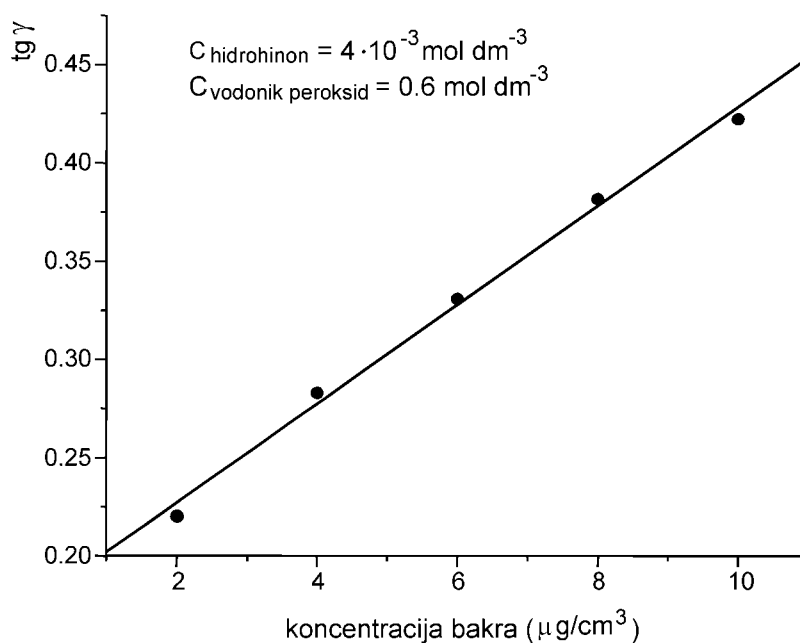
Merenja se vrše na sledeći način: izmeri se pipetom 5 cm^3 rastvora hidroksi arena u erlenmajer, i doda odgovarajuća zapremina destilovane vode. Hronometar se tada uključi, i odmah zatim doda 10 cm^3 rastvora vodonik peroksida, i određena zapremina rastvora bakra ($0.5\text{--}5 \text{ cm}^3$ sa koracima od po 0.5 odnosno 1 cm^3). Nakon isteka 1 minuta snima se promena apsorbance u toku prvih 10 minuta, na prethodno određenoj talasnoj dužini (oko 450 nm). Ukupna zapremina rastvora bakra i destilovane vode iznosi 10 cm^3 , dok ukupna zapremina rastvora iznosi 25 cm^3 . Koncentracije svake vrste u momentu mešanja iznose: hidroksi aren $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; vodonik peroksid 0.6 mol dm^{-3} ; bakar od 1 g cm^{-3} do 10 g cm^{-3} .

U toku reakcije, bezbojna reakciona smeša postepeno poprima žutu boju koja potice od vec pomenutog hinhidrona. Snimanjem UV-VIS spektra pocetnog rastvora i rastvora nakon 10 minuta odredjena je optimalna talasna dužina za pracenje kinetike ove reakcije (navedena je kod svakog postupka).

Rezultati i diskusija

Hidrohinon

Sistem hidrohinon-vodonikperoksid-bakar je pokazao relativno dobre rezultate, što omogućava određivanje bakra ovom metodom u koncentraciji od 2 do 10 g/cm³. Spektrofotometrijsko vremensko skeniranje rađeno je na 450 nm, 5 minuta. Promena koncentracije proizvoda u jedinici vremena (brzina reakcije) zavisi od koncentracije bakra, pa dobijene prave imaju različite nagibe (tgγ). Ova zavisnost se linearno povećava sa povećanjem početne koncentracije bakra, kao što je prikazano na slici 1.



Slika 1.
Zavisnost brzine reakcije od koncentracije bakra u sistemu hidrohinon-vodonikperoksid-bakar

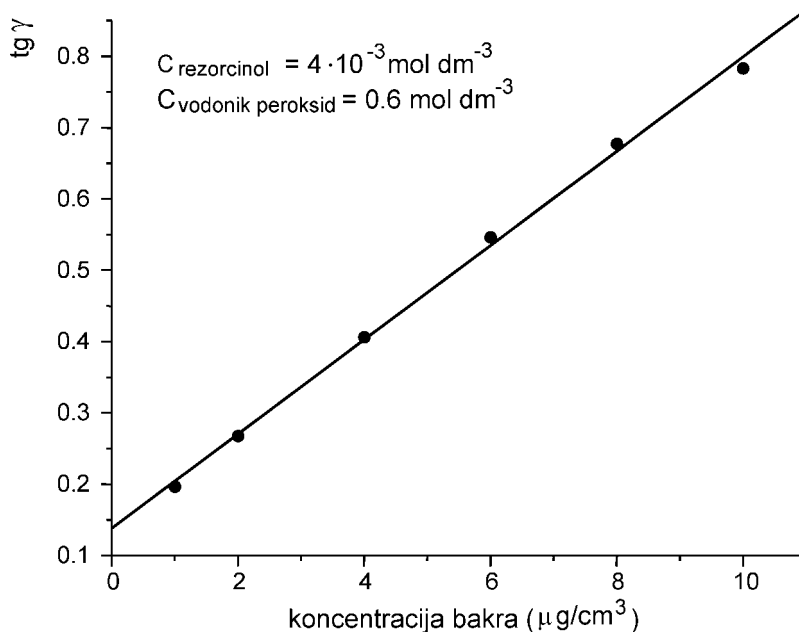
Figure 1.
Dependence of the reaction rate on copper concentration in the method with hydroquinone.

Relativna greška pri korišćenju ove metode iznosi do 3%, tako da se bakar može ovom metodom precizno odrediti u koncentracijama od 2 do 10 g/cm³.

Rezorcinol

Sistem rezorcinol-vodonikperoksid-bakar se može upotrebiti za određivanje bakra u koncentraciji od 1-10 g/cm³. Spektrofotometrijsko skeniranje rađeno je na 455 nm, 10 minuta. Zavisnost nagiba pravih (brzine reakcije) od koncentracije bakra u navedenom sistemu prikazana je na slici 2.

Relativna greška pri korišćenju ovog sistema za određivanje bakra iznosi od 2% za više koncentracije, do 13% za niže koncentracije bakra.



Slika 2.
Zavisnost brzine reakcije od koncentracije bakra

Figure 2.
Dependence of the reaction rate on copper concentration in the method based on the oxidation of resorcinol with hydrogen peroxide.

2-naftol

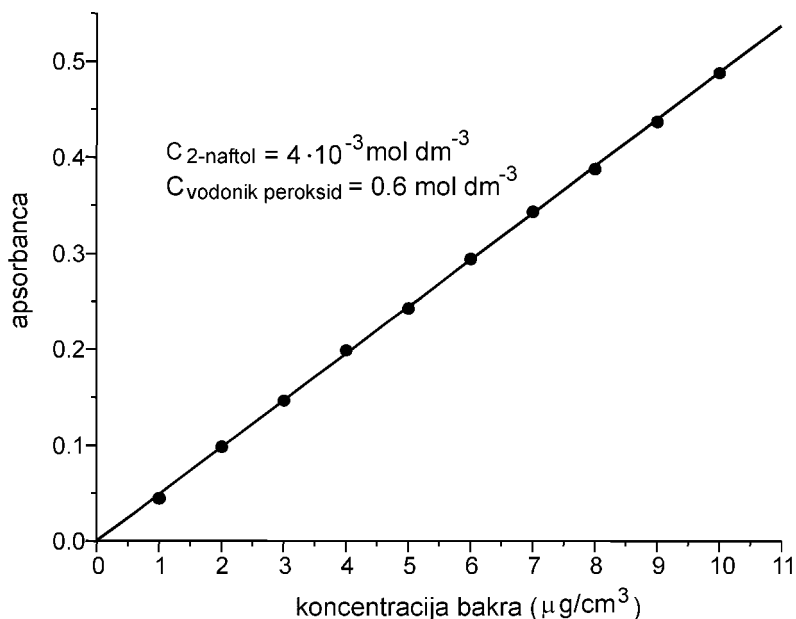
Rezultati dobijeni u ovom slučaju nisu u saglasnosti sa očekivanjem. Promena apsorbance sa vremenom jeste linearna, ali ne dolazi do promena nagiba pravih, tako da se ova metoda ne može nazvati kinetičkom. Međutim, ovaj sistem je dao vrlo dobre rezultate, jer se merenjem apsorbance rastvora nakon deset (pa i manje) minuta može odrediti sadržaj bakra sa relativno velikom preciznošću.

Vremensko skeniranje rađeno je na 410 nm, 10 minuta. Početne koncentracije bakra su varirane od 1 do 10 g/cm^3 . Na slici 3 prikazano je linearno povećanje srednje vrednosti apsorbance (dobijene usrednjavanjem apsorbanci izmerenih na svakih 60 s) u zavisnosti od koncentracije bakra.

Relativna greška pri određivanju bakra ovom metodom je mala i iznosi oko 0.03% za koncentracije preko 10 g/cm^3 , dok za koncentracije od 1 g/cm^3 iznosi oko 8%.

Pirogalol

Kod sistema sa pirogalolom nije uočena adekvatna zavisnost nagiba krive (ili vrednosti apsorbance nakon izvesnog vremena) od početne koncentracije bakra, tako da se ovaj sistem ne može primeniti za njegovo kvantitativno određivanje. Vremensko skeniranje je rađeno na 455 nm, 10 minuta. Mogući i najverovatniji razlog ovakvom ponašanju je izuzetna nestabilnost pirogalola prema vazдушnom kiseoniku, koji ga lako može oksidovati do žutog hinona.



Slika 3.
Zavisnost srednje
vrednosti apsorbanca
od koncentracije bakra

Figure 3.
Dependence of the
mean value of
absorbance on copper
concentration

Izvesna odstupanja od idealne linearnosti kod svih sistema mogu biti uzrokovana i promenom temperature (sistem je bio netermostatiran). Poznato je da vrlo mala promena temperature jako menja brzinu ovakvih reakcija (Mitić *et al.* 1997)

Platina, nikl, cink, kobalt, hrom, mangan, olovo, kalaj, titan, živa i arsen u koncentraciji koja je 10 puta viša ne utiču na brzinu reakcije, tj. ne dolazi do promena nagiba prave u njihovom prisustvu. Niska koncentracija gvožđa ubrzava ovu reakciju mnogo puta, tako da se u njegovom prisustvu bakar ne može kvantitativno odrediti.

Zaključak

Predložene metode za određivanje mikrokoličina Cu^{2+} na bazi njegovog katalitičkog dejstva na reakciju oksidacije hidrohinona, rezorcinola i 2-naftola vodonik peroksidom dale su zadovoljavajuće rezultate u pogledu preciznosti i reproduktivnosti.

Bakar se najpreciznije može odrediti koristeći sistem sa hidrohinonom, pri čemu relativna greška iznosi maksimalno 3% za izuzetno niske koncentracije bakra ($2 \text{ g}/\text{cm}^3$). Metoda sa rezorcinolom ima grešku do 13% što je čini pogodnom za određivanje bakra u koncentracijama iznad $5 \text{ g}/\text{cm}^3$. Koristeći 2-naftol kao supstrat, bakar se može odrediti u koncentraciji od $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ rastvora (sa relativnom greškom oko 8%) do koncentracije od $10 \text{ g}/\text{cm}^3$ rastvora (sa relativnom greškom oko 0.03%). Bakar se

ne može kvantitativno odrediti koristeći pirogalol kao organski supstrat usled izrazite nestabilnosti pirogalola prema svetlosti i vazдушnom kiseoniku.

Sve metode su ocenjene kao relativno selektivne, dok prisustvo gvožđa u vrlo niskim koncentracijama jako ubrzava reakciju.

Literatura

- Kolthoff I.M., Sandel E.B. 1951. *Anorganska kvantitativna analiza*. Zagreb: školska knjiga, Zagreb.
- Mitić S.S., Obradović M.V., Veselinović D.S., Miletić G.ž. 1997. *Latvias Kimias žurnals*, 3: 88-92
- Mitić S.S., Živanović V.V., Obradović M.V. 1997. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 62: 1011.
- Peshkova P.M., Gromova M.I. 1976. *Metody absobcionnoj spektroskopii v analiticheskoj khimii*. Moskva: Vysshaya shkola
- Pine S.H., Hendrickson J.B., Cram D.J., Hammond G.S. 1984. *Organska kemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Vajgand V.J., Igov R.P., Miletić G.ž. 1975. *Glasnik srpskog hemijskog društva*, 40: 268.
- Vollhardt P.C., Schore N.E. 1996. *Organska hemija*. Beograd: Hajdigraf
- Yatsimirskij K.B. 1966. *Kinetic methods of analysis*. Oxford: Pergamon Press
-

Filip Bihelović

Using the Reaction of Oxidation Mono-, Bi- and Trihydroxy Arens with Hydrogen Peroxide in Determination of Microamount of Copper

Using the reaction of oxidation mono-, bi- and tri-hydroxy benzene with hydrogen peroxide in determination of microamount of copper in the concentration range from 1 to 10 g/cm³ has been examined. The method gave good results with hydroquinone, resorcinol and 2-naphthol, while the results with pyrogallol are bad and unrepresentative.

The kinetic method for copper determination with hydroquinone is useful in the range from 2 g/cm³ (the relative error is 3%) to 10 g/cm³ (the relative error is 1%).

The method based on the oxidation of resorcinol with hydrogen peroxide is useful, but has a higher relative error than the method with hy-

droquinone. Namely, the relative error is from 2 to 13% for concentration of copper from 10 to 1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, respectively.

2-Naphthol is also good for use as an organic substrate in copper determination with the relative error from 8%, for smaller concentrations, to 0.03% for higher concentrations.

Using these methods, copper can be determined in the presence of 10-fold amounts of platinum, nickel, beryllium, zinc, cobalt, chromium, manganese, lead, tin, mercury and arsenic, until the presence of small concentration of titanium make the determination of copper completely impossible, because of forming orange peroxytitanyl complex, which absorb at 450 nm. Selenium inhibits this reaction, while the presence of ultramicro amounts of iron has a strong accelerating effect, so that copper couldn't be determined in its presence.

