

Spektrofotometrijska metoda za kvantitativno određivanje peroksida reakcijom bakra i etanske kiseline

Ispitivana je mogućnost kvantitativnog određivanja peroksida spektrofotometrijskom metodom, pomoću bakra i etanske kiseline. Reakcija je praćena u prisustvu kiseonika iz vazduha i pri sledećim uslovima: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 3.00 \text{ mol/dm}^3$, $m(\text{Cu}) = 1.5000 \text{ g}$, $t = 29.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$ uz konstantno mešanje. Koncentracija peroksida je varirana od 0.002 mol/dm^3 do 0.047 mol/dm^3 . Praćen je porast koncentracije bakra spektrofotometrijskom metodom. Određene su i početne brzine reakcije u zavisnosti od koncentracije vodonik peroksida. Najprecizniji rezultati ovom metodom dobijeni su pri koncentracijama peroksida od 0.008 do 0.050 mol/dm^3 . Minimalna koncentracija peroksida određena ovom metodom je 0.0025 mol/dm^3 . Određena je i eksperimentalna vrednost za red reakcije u odnosu na peroksid $n = 0.96 \pm 0.05$. Utvrđeno je i da je reakcija bakra i etanske kiseline sa kiseonikom iz vazduha nultog reda u odnosu na kiseonik. Navedeni rezultati mogli bi da se iskoriste za detaljnije objašnjenje samog mehanizma reakcije. Značajno niže koncentracije peroksida mogle bi se odrediti smanjivanjem koncentracije etanske kiseline, radom u inertnoj atmosferi i konstruisanjem protočnog sistema.

Uvod

Poslednjih godina se intenzivno proučavaju reakcioni sistemi metal – monokarboksilna kiselina. Karboksilne kiseline se kao lako dostupna goriva koriste u procesima direktne konverzije hemijske u električnu energiju. Peroksi-derivati ovih kiselina spadaju u grupu veoma efikasnih prečišćivača otpadnih voda. Zato je od velikog teorijskog i praktičnog značaja proučavanje reaktivnosti monokarboksilnih kiselina sa metalima u prisustvu peroksida, korozije metala i slobodno-radikalnih reakcija koje se pri tome dešavaju.

Imajući ovo u vidu javlja se potreba za novom, brzom, spektrofotometrijskom metodom koja će se koristiti za kvantitativno određivanje peroksida, uz utrošak male količine lako dostupnih reagenasa.

Cilj rada je razvijanje nove spektrofotometrijske metode za kvantitativno određivanje peroksida reakcijom bakra i etanske kiseline.

Zoran Ristanović
(1985), Čačak,
Rakova bb, učenik 4.
razreda Gimnazije u
Čačku

Teorijske osnove

Bakar je d-element koji se u naponskom nizu nalazi iza vodonika, odnosno ima nešto pozitivniji standardni redoks potencijal (Filipović, Lipanović 1987):

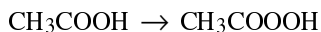
$$E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$$

Iz ovog razloga bakar ne može da reaguje sa kiselinama koje su slaba oksidaciona sredstva jer nema sposobnost redukcije vodonika iz ovakve vrste kiseline. Etanska kiselina spada u grupu organskih, monokarboksilnih kiselina koje su slaba oksidaciona sredstva. Zaključak je da bakar ne reaguje sa etanskom kiselinom.

Međutim, u prisustvu kiseonika kao inicijatora, reakcija između bakra i etanske kiseline je ipak moguća.

Predloženi mehanizam ove reakcije podrazumeva stvaranje slobodnih radikala, kao i proces elektrohemijske korozije. Kiseonik rastvoren u vodi dovodi do stvaranja peroksidnog radikala koji reaguje sa etanskom kiselinom i gradi veoma jako oksidaciono sredstvo, peroksietansku kiselinu:



Prisustvo peroksietanske kiseline omogućava oksidovanje bakra do Cu^{2+} jona (DeMeo 1997). Dobijeni rastvor je plave boje, a nastale promene mogu se meriti spektrofotometrijski.

Do navedene reakcije dolazi i kada se umesto kiseonika reakcionom sistemu doda vodonik-peroksid. Prednost reakcije sa peroksidom je znatno veća reaktivnost sistema i mnogo kraće vreme trajanja reakcije.

Merenjem zavisnosti koncentracije bakra od vremena trajanja reakcije, dolazi se do početnih brzina reakcije pri različitim koncentracijama vodonik-peroksida. Nepoznate koncentracije peroksida se mogu odrediti na osnovu zavisnosti koja se dobija eksperimentalnim merenjem početnih brzina reakcije i odgovarajućih početnih koncentracija vodonik-peroksida.

Materijal i metode

Napravljeni su rastvori etanske kiseline i vodonik-peroksida. Koncentracija etanske kiseline u rastvoru je bila konstantna ($c = 3.00 \pm 0.01 \text{ mol/dm}^3$), dok je koncentracija vodonik-peroksida varirala u rasponu od $0.0019 \pm 0.0001 \text{ mol/dm}^3$ do $0.047 \pm 0.0005 \text{ mol/dm}^3$. U ove rastvore dodavana je konstantna masa bakra u prahu ($1.5000 \pm 0.0001 \text{ g}$). Konstantna brzina mešanja postignuta je magnetnom mešalicom, a temperatura rastvora je podešavana u opsegu $29.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$. Iz rastvora je svakih 3–5 minuta

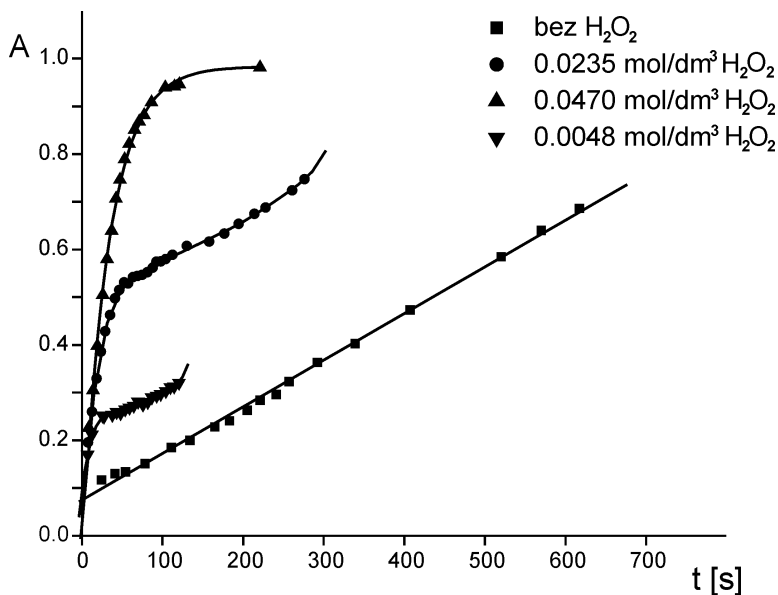
uziman alikvot uz prethodno centrifugiranje. Koncentracija bakra u dobitnim rastvorima merena je spektrofotometrom (GBC Cintra 10, UV-Visible Spectrometer) na talasnoj dužini od 768 nm.

Dobijena je zavisnost koncentracije bakra od vremena trajanja reakcije. Metodom početnih brzina (diferencijalni metod) određena je zavisnost početnih brzina nastajanja jona bakra od početnih koncentracija vodonik peroksida. Određen je i minimum detekcije peroksida pomoću ove metode.

Rezultati i diskusija

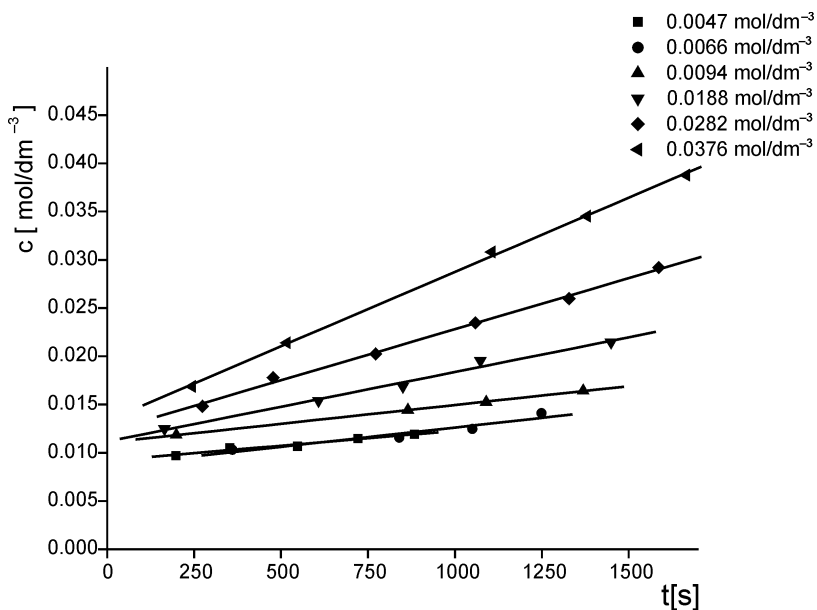
Na slici 1 je prikazan uticaj kiseonika iz vazduha, kao i različitih koncentracija vodonik-peroksida na reakciju bakra i etanske kiseline. Koncentracija bakra u rastvoru raste sa porastom koncentracije vodonik-peroksida. Primećujemo da se brzina reakcije znatno ne menja sve dok se u rastvoru nalazi peroksid. U trenutku kada sav peroksid izreaguje, promena koncentracije bakra u datom vremenskom intervalu se drastično smanjuje. Dalji porast ove koncentracije uslovljen je samo reakcijom etanske kiseline sa kiseonikom iz vazduha. Uticaj samog kiseonika se može uočiti u rastvoru u kome nije bio prisutan peroksid. Dobija se linearna zavisnost koja ukazuje da je reakcija nultog reda u odnosu na kiseonik i da koncentracija bakra zavisi isključivo od koncentracije etanske kiseline.

Metodom početne brzine (Medenica, Malešev 2002) određen je red reakcije, kao i zavisnost početne brzine reakcije u funkciji od koncentracije peroksida. Na slici 2 se može videti kako se menja koncentracija bakra u funkciji od vremena. Koeficijenti pravaca ovih pravih odgovaraju početnim



Slika 1.
Promena apsorbance
rastvora u funkciji od
vremena

Figure 1.
Change of solution
absorbance as a
function of time



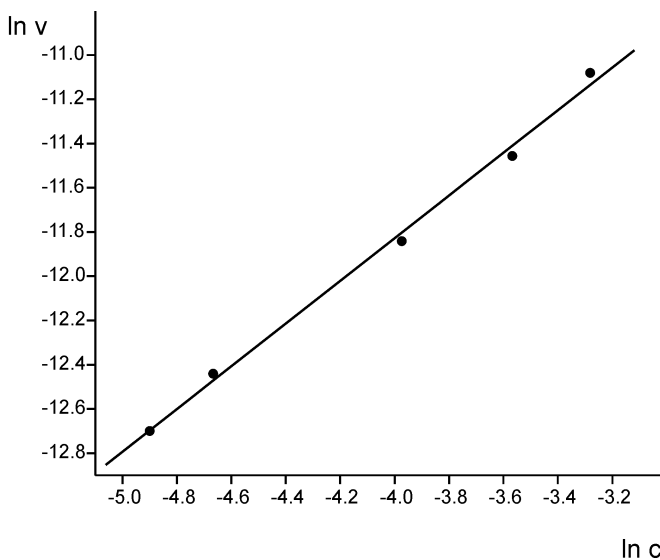
Slika 2.
Promena koncentracije bakra u funkciji od vremena pri različitim koncentracijama peroksida

Figure 2.
Change of copper concentration as a function of time at different peroxide concentrations

brzinama reakcija za date koncentracije vodonik-peroksida. Opadanjem koncentracije peroksida smanjuje se i brzina reakcije, što je u skladu sa očekivanjima.

Zavisnost prirodnog logaritma brzine reakcije od koncentracije peroksida prikazana je na slici 3. Dobijena je linearna zavisnost pomoću koje se može odrediti koncentracija peroksida sa najvećom greškom od 6%. Kako je ukupna brzina reakcije određena izrazom:

$$V = k [\text{H}_2\text{O}_2]^n,$$



Slika 3.
Zavisnost početne brzine reakcije od koncentracije vodonik peroksida

Figure 3.
Initial reaction rate as a function of hydrogen peroxide concentration

gde je k – konstanta brzine reakcije, a n – red reakcije. Koeficijent pravca ove prave odgovara redu reakcije. Analizom se konačno može doći do eksperimentalne vrednosti za red reakcije bakra i etanske kiseline u prisustvu peroksida:

$$n = 0.96 \pm 0.05$$

Koncentracija peroksida u ispitivanim rastvorima je varirala od 0.002 do 0.05 mol/dm³. Za koncentracije peroksida od 0.008–0.05 greška merenja je manja od 4%, dok je pri nižim koncentracijama greška približno 10%.

Razlog tome su veoma niske koncentracije peroksida koji brzo izreaguje sa bakrom tako da se promena brzine ne može izmeriti sa zadovoljavajućom statističkom tačnošću. Minimalna koncentracija peroksida izmerena ovom metodom je 0.0025 mol/dm³.

Veoma bitan faktor koji utiče na promenu brzine reakcije je temperatura. Male promene temperature izazivaju velike greške u izračunavanju brzine same reakcije. Zato je bitno da tokom reakcije temperaturne amplitude ne budu velike.

Zaključak

Predložena metoda se može koristiti za kvantitativno određivanje peroksida. Najprecizniji rezultati se dobijaju pri merenju koncentracija peroksida u opsegu od 0.008 mol/dm³ do 0.05 mol/dm³. Greška ovih merenja se kreće od 2 do 6%. Pri manjim koncentracijama relativna greška znatno raste. Minimalna koncentracija izmerena ovom metodom iznosi 0.0025 mol/dm³. Na rezultate tokom merenja uticalo je i razlaganje vodonik-peroksida, prisustvo kiseonika, kao i manje varijacije temperature.

Preciznost merenja mogla bi se poboljšati konstruisanjem protočnog sistema i stalnim praćenjem porasta koncentracije bakra. Znatno manja koncentracija peroksida bi se mogla odrediti smanjivanjem koncentracije etanske kiseline i radom u inertnoj atmosferi, što bi mogao biti predmet daljeg istraživanja.

Literatura

DeMeo S. 1997. Does copper metal react with acetic acid? *Journal of Chemical Education*, 74: 844.

Filipović I., Lipanović S. 1987. *Opća i anorganska kemija II*. Zagreb: Školska knjiga

Medenica M., Malešev D. 2002. *Eksperimentalna fizička hemija*, Beograd: Akademska štamparija

Spectrophotometric Method for Quantitative Determination of Peroxide by Reaction between Copper and Acetic Acid

The aim of this paper was to develop a new spectrophotometric method for quantitative determination of peroxide by reaction between copper and acetic acid. The standard redox potential of copper is higher than the hydrogen potential, which is why copper cannot react with acids that are weak oxidizing agents. Acetic acid is a weak oxidizing agent, so copper cannot react with it. However, this reaction is possible in the presence of oxygen. The reaction mechanism involves the formation of a strong oxidizing agent – peroxyacetic acid. This acid oxidizes copper into copper ion (DeMeo 1997). The concentration of peroxide can be detected by the spectrophotometric method.

The reaction occurs in the same way when there is hydrogen peroxide in the solution. This reaction is faster than the reaction with oxygen (without hydrogen peroxide in the solution).

The reaction system was made from a constant concentration of acetic acid ($c = 3.00 \text{ mol/dm}^3$), 1.5 g of copper powder and different concentrations of hydrogen peroxide (from 0.002 to 0.050 mol/dm^3). The temperature of the solution was $29.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$. The solution was constantly stirred. The copper particles were separated with centrifuge and the concentration of copper ion was measured spectrophotometrically every 3-5 minutes (fixed wavelength $\lambda = 768 \text{ nm}$). The rate of the reaction was determined as the concentration as a function of the reaction time.

The reaction is very slow when there is no peroxide in the solution. That means that oxygen from the air forms a very low concentration of peroxide radicals. In the peroxide solution this concentration is much higher and these radicals are responsible for the higher concentration of Cu^{2+} . This explains the dependence of the reaction rate from peroxide concentration (Figure 1).

In Figure 3 we can see the dependence of the reaction rate natural logarithm from peroxide concentration. Based on this, we can determine the unknown concentration of peroxide from 0.008 to 0.050 mol/dm^3 (relative error – 6%). The lowest determined concentration of peroxide was 0.0025 mol/dm^3 . In this case, the reaction ends very fast and the concentration cannot be determined with sufficient statistical exactness.

The reaction order was determined by the differential method. The experimental value for the peroxide reaction order is $n = 0.96 \pm 0.05$. Also, slight changes of temperature cause very different results for the rate of the reaction (for the same concentration of peroxide).

This method can be used for spectrophotometric determination of peroxide for concentrations higher than 0.008 mol/dm^3 . Further investigations can include reactions with lower concentrations of acetic acid, lower temperature and work in non oxygen conditions. Also, lower concentrations of peroxide can be determined by designing fluid system and permanent measuring of Cu^{2+} .

