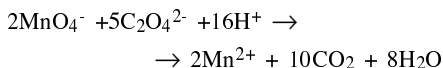


Ispitivanje mogućnosti korišćenja redukcije KMnO_4 za kvantitativno određivanje mikro-količina Mn^{2+} jona

Ispitivane su mogućnosti korišćenja modifikovane kinetičke metode za sistem KMnO_4 i $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ za kvantitativno određivanje mikro-količina Mn^{2+} jona. Ova metoda se zasniva na mjerenju promjene brzine reakcije redukcije KMnO_4 sa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ u zavisnosti od dodate količine Mn^{2+} jona. Utvrđeno je da se vrijednosti relativnih standardnih devijacija kreću u opsegu od 0.65 do 4.5% što ukazuje na relativno dobru preciznost ove metode. Relativna greška je veća u slučaju određivanja nižih koncentracija Mn^{2+} jona. Takođe je utvrđeno i postojanje izvjesnog sistematskog odstupanja srednje vrijednosti od tačne vrijednosti. Kako se u radu nismo osvrtni na prethodnu kalibraciju instrumenata, ne može se sa sigurnošću potvrditi da li to odstupanje govori o sistematskoj grešci cjelokupne metode.

Uvod

Pri redukciji kalijum-permanganata natrijum-oksalatom, kao katalizator može se upotrebiti Mn^{2+} jon što je prikazano sljedećom hemijskom jednačinom:



Pošto je u ovoj reakciji produkt reakcije Mn^{2+} istovremeno i katalizator ova reakcija je autokatalitička. Kod autokatalitičkih reakcija je karakteristično da brzina njihove hemijske reakcije s vremenom raste (period stvaranja katalizatora), a zatim se opet smanjuje jer opada koncentracija reaktanata bez obzira na već veliku koncentraciju katalizatora.

Mjerenjem vremena trajanja ove reakcije u zavisnosti od količine dodatog Mn^{2+} jona u startu reakcije može se dobiti funkcija zavisnosti vremena trajanja reakcije od koncentracije Mn^{2+} što može biti polazna osnova za kvantitativno određivanje mikro-količina Mn^{2+} jona (Andrić 1998).

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti korišćenja modifikovane kinetičke metode za sistem KMnO_4 i $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ za kvantitativno određivanje mikro-količina Mn^{2+} jona.

Materijal i metode

Reagensi:

- KMnO_4 koncentracije 0.0076 mol/dm^3 standardizovan sa $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- rastvor $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- rastvor MnSO_4 0.00975 mol/dm^3 standardizovan kompleksometrijski
- rastvor H_2SO_4 (1:4/v.v)

Pribor. Magnetna mješalica, čaše, štoperica i sudovi za odmjerenje.

Tok eksperimenta. Eksperiment je izvođen tako što se na magnetnu mješalicu postavi čaša sa rastvorom KMnO_4 (rastvor A), a potom se u nju sipa smješa iz druge čaše koja sadrži rastvore $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, MnSO_4 i H_2SO_4 (rastvor B) i štopericom se mjeri vrijeme koje je potrebno da bi boja rastvora iz ljubičaste prešla u bezbojnu, što je vizuelni pokazatelj da je reakcija završena. Reaktanti su uvijek dodavani u stehiometrijskim odnosima, osim sumporne kiseline koja je dodavana u višku.

U toku eksperimenata svi parametri su održavani konstantnim (temperatura, brzina mješanja i koncentracije KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ i H_2SO_4), osim koncentracije Mn^{2+} jona. Prilikom pripreme rastvora B sipana je određena zapremina rastvora Mn^{2+} u zavisnosti od ω , koja može imati vrijednosti: 0.0, 0.05, 0.1, 0.2, ..., 1.0, 1.1, ... itd.

Saša Šorgić (1986), Vlajkovac, Nova 9, učenik 4. razreda Hemijsko-medicinske škole u Vršcu

MENTOR:

Filip Andrić apsolvant Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Određivanje mase mangana. Funkciju zavisnosti vremena trajanja reakcije od koncentracije Mn^{2+} jona je potrebno prevesti u linearnu zavisnost. Ovo se postiže tako što se vrijeme i koncentracija Mn^{2+} jona prevedu u relativnu vremensku koordinatu (τ), odnosno u relativnu molsku koordinatu (ω). Relativna vremenska koordinata se izračunava kao količnik vremena koje prođe do obezbojavanja rastvora koji sadrži Mn^{2+} jon (t) i vremena potrebnog da se obezboji rastvor koji ne sadrži Mn^{2+} jon (t_0):

$$\tau = \frac{t}{t_0}$$

Relativna molska koordinata se izračunava kao količnik koncentracije Mn^{2+} (n_p) i koncentracije $KMnO_4$ (n_0):

$$\omega = \frac{n_p}{n_0}$$

Nakon toga se ove dvije veličine logaritmuju i dobija se linearni grafik $\ln \tau = f(\ln \omega)$. Sa ovakvog grafika potrebno je očitati odsječak na y-osi (n) i koeficijent pravca (k). Sa dobijene prave se za izmjereno vrijeme, te izračunato τ , za nepoznatu koncentraciju Mn^{2+} jona može očitati $\ln \omega$:

$$\ln \omega = \frac{\ln \tau - n}{k}$$

antilogaritmovanjem dobijene relacije dobija se ω , a masa Mn^{2+} se izračunava iz sljedeće jednačine koja glasi:

$$m = \omega C V M$$

gdje je:

m – masa Mn^{2+} jona [mg]

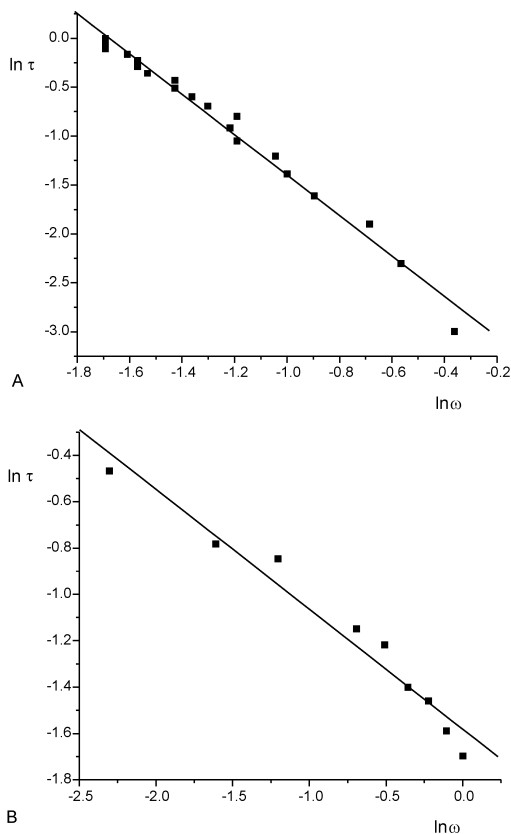
C – koncentracija dodatog $KMnO_4$ [mol/dm³]

V – zapremina dodatog $KMnO_4$ [cm³]

M – molarna masa Mn^{2+} jona [g/mol]

Rezultati i diskusija

Mjerenja brzine reakcije redukcije $KMnO_4$ su izvršena u reakcionim sistemima u kojima je koncentracija $KMnO_4$ iznosila 10^{-4} i 10^{-5} mol/dm³. Rezultati su prikazani na graficima (slika 1).



Slika 1. Grafik funkcije $\ln \tau = f(\ln \omega)$ za koncentracije $KMnO_4$ od 10^{-4} (A) i 10^{-5} (B) mol/dm³

Figure 1. Graph of $\ln \tau = f(\ln \omega)$ function when the concentration of $KMnO_4$ is 10^{-4} (A) and 10^{-5} (B) mol/dm³

Za grafik A koeficijent pravca $k_1 = -2.07 \pm 0.07$, a odsječak na y-osi $n_1 = -3.46 \pm 0.09$. Za grafik B $k_2 = -0.59 \pm 0.05$, a $n_2 = -1.50 \pm 0.05$.

Za oba ova kinetička sistema izvršeno je po deset mjerenja brzine reakcije pri istoj koncentraciji Mn^{2+} jona za oba sistema. U prvom slučaju u reakcionom sistemu u startu je dodavano po 0.1607 mg Mn^{2+} jona, a u drugi po 0.02215 mg Mn^{2+} jona. Rezultati mjerenja su prikazani u tabelama 1 i 2.

Za dobijene rezultate mase Mn^{2+} jona je potom urađena deskriptivna statistika (tabeli 3), odakle se može zaključiti da ne postoji znatna disperzija rezultata, što govori o relativno visokoj preciznosti ove metode (standardna devijacija samo $7.7 \cdot 10^{-4}$ mg za

Tabela 1. Deset ponovljenih mjerenja pri koncentraciji KMnO_4 od 10^{-4} mol/dm³

t [s]	τ	$\ln \tau$	$\ln \omega$	Ω	$m(\text{Mn}^{2+})$ određena [mg]	$m(\text{Mn}^{2+})$ tačna [mg]
42	0.336	-1.09064	-1.14908	0.316927	0.17203	0.1607
41	0.328	-1.11474	-1.13741	0.320647	0.17405	0.1607
42	0.336	-1.09064	-1.14908	0.316927	0.17203	0.1607
42	0.336	-1.09064	-1.14908	0.316927	0.17203	0.1607
43	0.344	-1.06711	-1.16048	0.313336	0.17008	0.1607
42	0.336	-1.09064	-1.14908	0.316927	0.17203	0.1607
42	0.336	-1.09064	-1.14908	0.316927	0.17203	0.1607
42	0.336	-1.09064	-1.14908	0.316927	0.17203	0.1607
41	0.328	-1.11474	-1.13741	0.320647	0.17405	0.1607
42	0.336	-1.09064	-1.14908	0.316927	0.17203	0.1607

Tabela 2. Deset ponovljenih mjerenja pri koncentraciji KMnO_4 od 10^{-5} mol/dm³

t [s]	τ	$\ln \tau$	$\ln \omega$	Ω	$m(\text{Mn}^{2+})$ određena [mg]	$m(\text{Mn}^{2+})$ tačna [mg]
53	0.373239	-0.98554	-1.15177	0.316077	0.017157	0.0214
55	0.387324	-0.94849	-1.22342	0.294223	0.015971	0.0214
53	0.373239	-0.98554	-1.15177	0.316077	0.017157	0.0214
52	0.366197	-1.00458	-1.11493	0.32794	0.017801	0.0214
53	0.373239	-0.98554	-1.15177	0.316077	0.017157	0.0214
55	0.387324	-0.94849	-1.22342	0.294223	0.015971	0.0214
53	0.373239	-0.98554	-1.15177	0.316077	0.017157	0.0214
51	0.359155	-1.024	-1.07737	0.340491	0.018482	0.0214
52	0.366197	-1.00458	-1.11493	0.32794	0.017801	0.0214
53	0.373239	-0.98554	-1.15177	0.316077	0.017157	0.0214

sistem sa nižom koncentracijom permanganata). Takođe, rezultati se rasipaju po Gausovoj raspodjeli na šta ukazuju niske vrijednosti zakrivljenosti i kurtosisa. Iz rezultata datih u tabelama 1 i 2 dobija se da su srednja vrijednost i standardna devijacija redom: $\langle x_1 \rangle = 0.17224$, $\text{SD}_1 = 0.00113$; $\langle x_2 \rangle = 0.017181$, $\text{SD}_2 = 0.00077$.

Ako se ove srednje vrijednosti primenom t-testa uporede sa tačnim vrednostima $m_1 = 0.1607$ i $m_2 = 0.0214$ na osnovu formule:

$$t = \frac{|\bar{x} - m|}{\text{SD}} \sqrt{n}$$

gdje je n broj mjerenja (u našem slučaju 10), dobijaju se vrijednosti t-parametra koje za prvi i drugi

slučaj iznose $t_1 = 31.50$ i $t_2 = 17.31$. Ove vrijednosti su daleko veće od kritičnih koje za oba slučaja iznose po $t_{\text{crit}}(95\%) = 2.228$ i $t_{\text{crit}}(99\%) = 3.169$. Dakle, u oba sučaja je jasno da je izračunato t veće od t_{crit} . Prema tome, postoji sistematsko odstupanje srednje vrijednosti od tačne. U prvom slučaju riječ je o nešto nižoj vrijednosti, a u drugom opet o nešto većoj vrijednosti od one tačne.

U prvom slučaju preciznost je zadovoljavajuća jer RSD (relativna standardna devijacija) iznosi oko 0.65%, a opet u drugom slučaju je RSD oko 4.5% što je preciznost koju daju neke optičke metode, koje opet na dosta jednostavniji, elegantniji ali i skuplji način mogu poslužiti za određivanje ovako malih koncentracija Mn^{2+} jona.

Tabela 3. Deskriptivna statistika rezultata iz tabela 1 i 2.

	Tabela 1	Tabela 2
Srednja vrijednost	0.17223926	0.01718094
Standardna devijacija	0.00113125	0.00077416
Kurtosis	1.41599775	0.18920996
Koeficijent asimetrije	0.16801005	-0.25939790
RSD	0.65%	4.50%
Nivo povjerenja (95%)	0.000809251	0.000553802

Razlog što je preciznost u prvom slučaju mnogo veća nego u drugom leži u činjenici da je pri većim koncentracijama KMnO_4 intenzivnija obojenost rastvora što uslovljava lakše i tačnije detektovanje kraja reakcije. Takođe, pri pravljenu rastvora nižih koncentracija lakše je napraviti grešku. Djelovanje nečistoća je izraženije pri nižim koncentracijama, tako da i one u ovom slučaju mogu imati uticaj na postojanje sistematskog odstupanja i veće nepreciznosti (veće vrijednosti RSD) u drugom slučaju. Na postojanje sistematske greške uticaj mogu imati i vrlo male promjene temperature sistema ukoliko se temperatura ne uspije održati konstantnom.

Zaključak

Metoda za kvantitativno određivanje mangana pokazuje niske vrijednosti relativnih standardnih devijacija što ukazuje na visoku preciznost iste. Te vrijednosti se kreću u opsegu od 0.65–4.5%. Rezultati se rasipaju po Gausovoj raspodjeli na šta ukazuju niske vrijednosti zakrivljenosti i kurtozisa.

U oba slučaja je pokazano da postoji sistematsko odstupanje srednje vrijednosti od tačne vrijednosti. Kako nismo radili prethodnu kalibraciju instrumenta, ne može se pouzdano tvrditi da li to odstupanje govori o sistematskoj grešci cjelokupne metode.

Iako limit detekcije nije bio u fokusu ovog istraživanja može se reći da se mjerenja mogu izvoditi samo do koncentracije KMnO_4 od 10^{-6} mol/dm³, jer je pri toj koncentraciji promjena boje jedva vidljiva golim okom, što znači da je limit detekcije Mn^{2+} jona u rastvoru deset puta manji od gornje koncentracije permanganata upotrebljenog za određivanje te je reda veličine 10^{-7} mol/dm³.

Zahvalnost. Filipu Andriću, apsolventu Hemijskog fakulteta u Beogradu, na ideji i na svesrdnoj pomoći pri realizaciji ovog rada.

Literatura

- Adler S. J., Noys L. M. 1955. *J. Am. Chem. Soc.* **77**: 2036.
- Andrić F. 1998. Određivanje proizvoda rastvorljivosti $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ na osnovu kinetičkih parametara za oksidaciju oksalne kiseline kalijum permanganatom. Maturski rad. Gimnazija Sveti Sava, Požega
- Brown T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E. 1991. *Chemistry the central science*. Prentice Hall
- Čorbić M., Bojanović M. 1991. *Opšta hemija*. Gomji Milanovac: Dečje Novine
- Dondur V. 1992. *Hemijaska kinetika*. Beograd: Naučna knjiga
- Kouparis M. A., Karayanis M. I. 1982. *Anal. Chim. Acta*, **138**: 303.
- Perlez D., Silva M. 1988. *Kinetic method in analytical chemistry*. Chichester: Ellis Harwood
- Filipović I., Lipanović S. 1987. *Opća i anorganska hemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Hojman J. 1972. *Analitička hemija I deo*. Beograd: Naučna knjiga
- Holcajtner-Antunović I. 2000. *Opšti kurs fizičke hemije*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Saša Šorgić

Examination of Possibilities of Using the KMnO_4 Reduction for Quantitative Determination of Micro Quantities of the Mn^{2+} Ion

This work examines the possibilities of using the modified kinetic method for the KMnO_4 and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ system for quantitative determination of the micro quantities of Mn^{2+} ion (Andrić 1998).

The experiment is carried out by putting a glass containing the KMnO_4 solution on a magnetic mixer and then adding the mixture of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, MnSO_4 , and H_2SO_4 solutions from another glass. The time necessary for the violet solution to become colorless,

which is a visual sign that the reaction is over, is measured using a stopwatch. The reactives are always added in stoichiometric relations, except the sulphuric acid which is in surplus. During the experiment all the parameters are kept constant (temperature, mixing speed and concentration of KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, and H_2SO_4), except the concentration of Mn^{2+} ion.

By measuring the duration of the reaction, depending on the quantity of the Mn^{2+} ion added at the beginning of the reaction, we can get a graph showing the dependence of the reaction duration on the concentration of the Mn^{2+} ion, which could be a starting point for quantitative determination of micro quantities of the Mn^{2+} ion. This graph needs to be transferred into linear dependence. This is done by transferring time into the relative time coordinate (τ), and concentration of Mn^{2+} ion into the relative mole coordinate (ω). The relative time coordinate can be calculated as the quotient of the time needed for the discoloration of the solution containing the Mn^{2+} ion (t) and the time needed for the discoloration of the solution which does not contain the Mn^{2+} ion (t_0) (1). The relative mole coordinate is calculated as a quotient of the Mn^{2+} concentration (n_p) and the KMnO_4 concentration (n_o) (2). Then, the two quotients are logarithmed to get a linear graph $\ln \tau = f(\ln \omega)$. In this graph it is necessary to read the segment on the y-axis (n) and the coefficient of the direction (k). According to this line for the measured time, and the calculated τ , $\ln \omega$ can be read for the unknown concentration of the Mn^{2+} ion (3).

$$\tau = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

$$\omega = \frac{n_p}{n_o} \quad (2)$$

$$\ln \omega = (\ln \tau - n) / k \quad (3)$$

ω is calculated by taking the antilogarithm of the result, and the mass of Mn^{2+} is calculated from the following equation:

$$m = \omega C V M \quad (4)$$

m – the mass of Mn^{2+} ion [mg], C – concentration of added KMnO_4 [mol/dm^3], V – volume of added KMnO_4 [cm^3], M – molar mass of Mn^{2+} ion [g/mol].

The measurements are done in reaction systems where the KMnO_4 concentration is 10^{-4} and 10^{-5} mol/dm^3 . The results are shown in graphs (Figure 1).

After that, the descriptive statistics for the results is done. According to the data obtained by descriptive statistics (Table 3), it is concluded that there is no notable results dispersion, which proves the relatively high precision of this method (the relative standard deviation is only 0.65%). Also, it is evident that the results are dissipating following the Gauss Law of distribution (low values of kurtosis and skewing of the distribution). The relative error is bigger in smaller concentration of KMnO_4 . This is because we cannot see such a good change of color as in bigger concentration of KMnO_4 . Another reason for a bigger relative error in smaller concentrations of KMnO_4 is bigger activity of filth (impurity) which can affect the results of the reaction duration.

It was determined that there is a systematic variation between the mean value and the real value in both cases. Even very small variations of temperature can affect the existence of systematic variation.

For determination of the Mn^{2+} ion, with this method, we can use the minimal concentration of KMnO_4 by 10^{-6} mol/dm^3 which means that the limit of detection of Mn^{2+} with this method is 10^{-7} mol/dm^3 .

