

Kinetička metoda za određivanje vanadijuma

U ovom radu ispitana je selektivna i osetljiva kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadijuma (V). Metoda je zasnovana na katalitičkom dejstvu vanadijuma (V) na reakciju oksidacije rezorcinola kalijum-bromatom, pri temperaturi $31 \pm 1^\circ\text{C}$. Brzina hemijske reakcije je praćena spektrofotometrijski, tj. praćena je promena apsorbance proizvoda oksidacije u zavisnosti od vremena, na talasnoj dužini od 455 nm u periodu od 10 min. Dobijeni rezultati su obrađivani metodom početnih brzina (metodom tangensa). Određena je optimalna pH vrednost H_3PO_4 , kao i operativne koncentracije rezorcinola i kalijum-bromata. Optimalna pH vrednost H_3PO_4 iznosi 1,1. Operativna koncentracija kalijum-bromata iznosi 25×10^{-3} , a rezorcinola 35×10^{-3} . Konstruisana je kalibraciona kriva koja predstavlja zavisnost brzine oksidacije od koncentracije vanadijuma (V). Dobijena kalibraciona kriva ima korelacioni koeficijent 0.9946. Vanadijum je određivan u opsegu koncentracija od 1.71 do 9.92 $\mu\text{g/mL}$, sa standardnim devijacijama 1.36-4.89%. Ispitan je uticaj različitih jona na brzinu reakcije oksidacije rezorcinola. Iz dobijenih rezultata se zaključuje da metoda pokazuje dobru selektivnost prema jonima Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , W^{6+} , Co^{2+} i Ce^{4+} .

Uvod

Vanadijum je metal 5. grupe periodnog sistema elemenata, koji ima važnu biološku funkciju, ali se takođe upotrebljava u industriji kao dodatak čeliku. Smatra se da su sva jedinjenja koja sadrže vanadijum otrovna i da toksičnost raste sa povećanjem oksidacionog broja vanadijuma u njima (Filipović i Lipanović 1987). Vanadijum je prisutan u boksitu i fosilnim gorivima, čijim sagorevanjem dospeva u životnu sredinu (Greenwood i Earnshaw 1997). Vanadijum se zbog svojih katalitičkih osobina često

upotrebljava kao katalizator u organskoj industriji. Njegovo svojstvo da katalizuje veliki broj reakcija u organskoj hemiji upotrebljeno je za osmišljavanje novih metoda za njegovo određivanje.

Fenoli su organska jedinjenja kod kojih je hidrosilna grupa ($-\text{OH}$) vezana direktno za benzenov prsten. Klasi fenola pripada i rezorcinol (1,3-dihidroksibenzen). Lako podležu reakcijama oksidacije, pri kojima kao proizvodi nastaju intenzivno obojena jedinjenja, hinoni (Vollhardt i Schore 2006). Oksidaciona sredstva koja se često primenjuju u reakcijama oksidacije fenola su vodonik-peroksid, kalijum-hlorat, kalijum-peroksodisulfat. Oksidacija je moguća i vazдушnim kiseonikom, a katalizuju ih mikrokoličine jona metala (poput Fe^{3+} , Cu^{2+} , itd). Katalitička dejstva ovih metala upotrebljena su u cilju osmišljavanja kinetičkih metoda za njihovo određivanje (Perez-Bendito i Silva 1988).

Kinetičke metode su metode kojima se kvantitativno određuju tragovi metala koji imaju katalitički uticaj na brzinu reakcije. Ove analitičke metode se zasnivaju na praćenju brzine reakcije i faktora koji na nju utiču. Faktori koji utiču na brzinu reakcije su: temperatura i pritisak reakcione smeše, koncentracija reaktanata, priroda rastvarača, jonska sila rastvora, kao i prisustvo katalizatora, aktivatora ili inhibitora u reakcionoj smeši (Rančić 2005). Kinetičke metode obuhvataju i reakcije koje se zasnivaju na redoks procesima i često su to reakcije oksidacije neke organske supstance (npr. fenola). Kako se iz bezbojnih rastvora fenola oksidacijom dobijaju intenzivno obojeni hinoni, brzina reakcije može se pratiti spektrofotometrijski (Pešić i Drakulović 2005).

Stefan Ilić (1990) Čačak, Učitelja Marinovića 23, učenik 4. razreda Gimnazije u Čačku

Aleksandar Salim (1990) Kragujevac, Dimitrija Tucovića 14/3, učenik 4. razreda Prve tehničke škole u Kragujevcu

MENTOR: Miloš Pešić, student II godine Hemijskog fakulteta u Beogradu

Cilj ovog rada bio je da se ispita mogućnost primene katalitičkog dejstva vanadijuma u procesu oksidacije rezorcinola kalijum-bromatom, kao potencijalne kinetičke metode za određivanje mikrokoličina vanadijuma.

Materijal i metode

Za obradu eksperimentalno dobijenih podataka primenjena je metoda početnih brzina (metoda tangensa). Na osnovu ove metode praćena je promena apsorbance reakcione smeše sa vremenom u zavisnosti od različitih koncentracija vanadijuma. Grafik promene apsorbance reakcione smeše u zavisnosti od vremena u jednom svom delu sadrži prav segment, čiji koeficijent pravca ($\text{tg } \alpha$) predstavlja brzinu reakcije. Dobijeni koeficijent pravca koristi se za konstruisanje kalibracione krive koja se koristi za određivanje koncentracije katalizatora (Perez-Bendito i Silva 1988).

Nekatalizovana reakcija je reakciona smeša koju čine rezorcinol i kalijum-bromat. Katalizovana reakcija je reakciona smeša koju čine rezorcinol, kalijum-bromat i amonijum-vanadat.

Za katalizovanu reakciju oksidacije rezorcinola određen je red reakcije. Red reakcije predstavlja zavisnost brzine reakcije od koncentracije reaktanta. Da bi se odredio red reakcije potrebno je odrediti parcijalni red svakog reaktanta koji učestvuje u reakciji. Parcijalni red predstavlja zavisnost brzine reakcije od koncentracije posmatranog reaktanta. Red reakcije se izračunava kao suma svih parcijalnih redova svakog reaktanta.

Kako katalitička svojstva vanadijuma zavise od pH vrednosti reakcione smeše i koncentracije reaktanta u reakciji, određeni su optimalni uslovi u kojima se metoda izvodila. Za postizanje različitih pH vrednosti reakcione smeše korišćen je rastvor fosforne kiseline. Fosforna kiselina je dodavana i kako bi se održala stalna jonska sila, koja utiče na brzinu reakcije, ali i zbog njene osobine da se kompleksira sa metalnim jonima, što utiče na selektivnost metode.

Optimalna pH vrednost fosforne kiseline je ona vrednost pri kojoj je razlika u brzinama nekatalizovanih i katalizovanih reakcija najveća. Pri toj pH vrednosti katalizator najbolje ispoljava svoje katalitičko dejstvo. Da bi se odredila optimalna pH vrednost bilo je potrebno pratiti nekatalizovanu i

katalizovanu reakciju za različite pH vrednosti fosforne kiseline.

Optimalna koncentracija kalijum-bromata i rezorcinola bi bila ona koncentracija pri kojoj je razlika u brzinama nekatalizovane i katalizovane reakcije najveća. Međutim, pri većim koncentracijama može doći do taloženja produkta, hinona, što onemogućava spektrofotometrijsko praćenje. Za određivanje optimalne koncentracije kalijum-bromata i rezorcinola bilo je neophodno pratiti nekatalizovanu i katalizovanu reakciju, pri različitim koncentracijama ovih reaktanata.

U cilju ispitivanja mogućnosti primene nove kinetičke metode ispitana je i selektivnost metode prema određenom broju jona. Uticaj ispitanih jona se ispoljava u promeni brzine reakcije. Ispitani joni su bili oni koji se najčešće mogu naći u ulozi katalizatora, kao i oni joni metala koji se relativno često sreću u prirodi.

Sva spektrofotometrijska merenja obavljena su na instrumentu tipa GBC CINTRA 10 UV Vis Spectrometer sa kvarcnim kivetama optičkog puta 1 cm na talasnoj dužini od 455 nm, pri temperaturi od $31 \pm 1^\circ\text{C}$.

Korišćeni su rastvori kalijum-bromata (KBrO_3 , Merck-Alkaloid, p.a.) koncentracije 0.42 M, rezorcinola ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, SuperLab, p.a.) koncentracije 0.42 M i amonijum-vanadata (NH_4VO_3 , Merck, p.a.) koncentracije 150 $\mu\text{g/mL}$.

Snimanje je vršeno na sledeći način: Reakciona smeša nekatalizovane reakcije sastojala se od 1.5 mL pufera, 0.5 mL kalijum-bromata, 0.5 mL rezorcinola i 0.5 mL destilovane vode (7.5 $\mu\text{S/cm}$). Reakciona smeša katalizovane reakcije sastojala se od 1.5 mL pufera, 0.5 mL kalijum-bromata, 0.5 mL rezorcinola i 0.5 mL amonijum-vanadata. Slepna proba je sadržala 1.5 mL pufera, 1 mL destilovane vode i 0.5 mL rezorcinola. Period od dodatka amonijum-vanadata do početka snimanja promene apsorbance je bio konstantan (30 s). Praćenje reakcija je trajalo 10 min.

Vanadijum korišćen za ovu metodu bio je u obliku amonijum-vanadata. Za određivanje koncentracije vanadijuma u rastvoru korišćena je kompleksometrijska titracija (Savić i Savić 1990). Višak kompleksirajućeg sredstva etilendiamin-tetraacetata (EDTA) određen je retitracijom rastvorom cink-hlorida (ZnCl_2). Da bi se koristila ova metoda bilo je neophodno redukovati vanadijum V (V) do vanadijuma V (IV). Korišćeni su standardni rastvori EDTA (Kemika, p.a.)

koncentracije 0.0097 M i ZnCl_2 (Kemika, p.a.) koncentracije 0.0107 M.

Određivanje koncentracija vanadijuma referentnom metodom. Vanadijum (V) iz 25 mL rastvora vanadata je redukovano do vanadil-jona (VO^{2+}) sumpor(IV)-oksidom. Zatim je rastvoru vanadil-jona dodato 5 mL standardnog rastvora EDTA, pa je višak EDTA titrovan standardnim rastvorom ZnCl_2 . Iz utrošene zapremine rastvora ZnCl_2 određen je višak EDTA. Pošto EDTA i vanadil jon reaguju u odnosu 1:1, iz razlike količina dodatog EDTA i određenog viška dobijena je količina vanadil jona, koja je ekvivalentna količini vanadijuma (V).

Određivanje optimalne pH-vrednosti fosforne kiseline. Za određivanje optimalne pH vrednosti fosforne kiseline korišćeni su rastvori fosforne kiseline različitih pH vrednosti (1.1, 1.6, 2.0, 2.4). Pri navedenim pH vrednostima vanadijum je postojan u obliku vanadata (VO_3^-). Za pravljenje rastvora korišćena je 1.0 M fosforna kiselina (H_3PO_4 , Zorka Pharma, p.a.), a pH vrednost je podešavana upotrebom natrijum-hidroksida (NaOH, MP Hemija, p.a.). Za određivanje optimalne pH korišćeni su rastvori dobijeni kalijum-bromata, rezorcinola i vanadijuma koncentracija 15×10^{-3} M, 15×10^{-3} M, odnosno 2.88 $\mu\text{g/mL}$.

Određivanje optimalne koncentracije kalijum-bromata. Napravljena je serija rastvora kalijum-bromata sledećih koncentracija: 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 i 40 mM. Za određivanje optimalne koncentracije kalijum-bromata korišćen je pufer optimalne pH vrednosti, koja je prethodno određena, i rastvori rezorcinola 15×10^{-3} M i vanadijuma koncentracije 2.88 $\mu\text{g/mL}$.

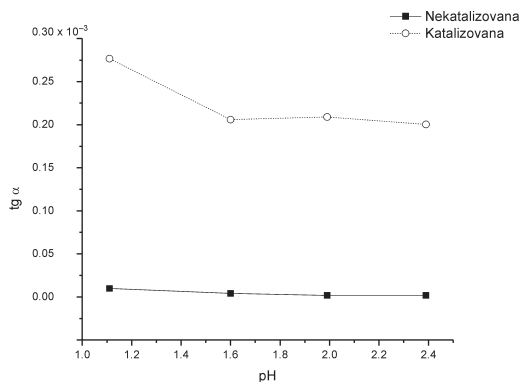
Određivanje optimalne koncentracije rezorcinola. Radi određivanja optimalne koncentracije rezorcinola napravljena je serija rastvora ovog fenola različitih koncentracija (1, 5, 15, 20, 30, 35, 40, 50 i 70 mM). Korišćeni su pufer optimalne pH vrednosti, kalijum-bromat operativne koncentracije i vanadijum koncentracije 2.88 $\mu\text{g/mL}$.

Određivanje selektivnosti metode. Za ispitivanje selektivnosti metode korišćeni su rastvori $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18 \text{H}_2\text{O}$ (Kemika, p.a.), $\text{CrCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (Kemika, p.a.), $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (Kemika, p.a.), $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (Zorka, p.a.), $\text{CoSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ (Kemika, p.a.), $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck, p. a.), $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ (Kemika, p.a.), $\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ (Merck-Alkaloid, p.a.),

AgNO_3 (Alkaloid, p.a.), $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ (Merck, p.a.), Na_2WO_4 , (Merck, p.a.), HgCl_2 (Kemika, p.a.), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck, p.a.), Na-tartarata ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2$, Alkaloid, p.a.). Koncentracije ispitivanih jona bile su ekvivalentne koncentraciji vanadijuma, odnosno 10, 100 puta manje ili veće. Prilikom ispitivanja selektivnosti metode umesto 0.5 mL amonijum-vanadata korišćeno je 0.25 mL amonijum-vanadata i 0.25 mL rastvora ispitivanog jona, za koji postoji sumnja da će ometati reakciju. Za pH vrednost pufera i koncentracije rastvora kalijum-bromata i rezorcinola uzete su optimalne (operativne) vrednosti, dok je za koncentraciju vanadijuma uzeta koncentracija od 4.96 $\mu\text{g/mL}$.

Rezultati i diskusija

Optimalni uslovi. Radi određivanja optimalne pH vrednosti fosforne kiseline praćene su brzine nekatalizovane i katalizovane reakcije.

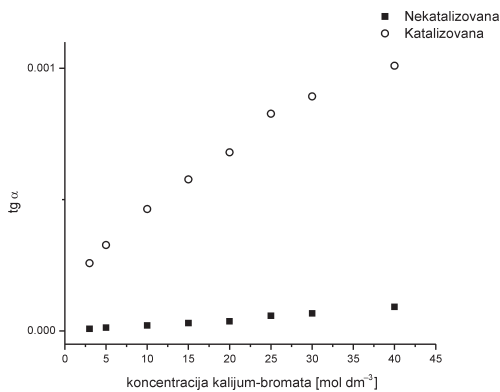


Slika 1. Zavisnost koeficijenta pravca prave (tg α) od pH vrednosti

Figure 1. Slope (tg α) dependence vs. pH value; black square – not catalyzed, white circle – catalyzed

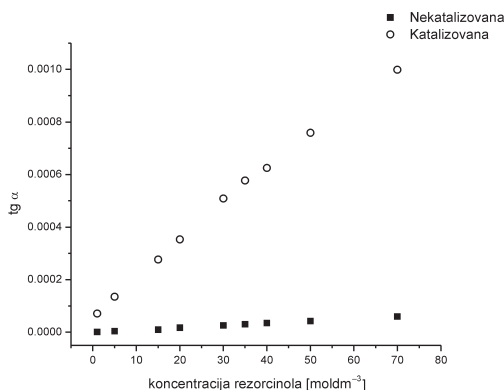
Pri pH vrednosti fosforne kiseline od 1,1 uočena je najveća razlika u brzinama katalizovane i nekatalizovane reakcije, zbog čega je ova pH vrednost uzeta za optimalnu.

Na osnovu slika 2 i 3 koje su dobijene ispitivanjem uticaja koncentracija kalijum-bromata i rezorcinola na brzinu reakcije, ne može se doneti zaključak o optimalnim koncentracijama jer se ne uočava nagla promena brzine reakcije sa promenom koncentracije reaktanata. Bilo je potrebno izabrati



Slika 2. Zavisnost koficijenta pravca prave ($\text{tg } \alpha$) od koncentracije kalijum-bromata

Figure 2. Slope ($\text{tg } \alpha$) dependence vs. potassium bromate concentrations; black square – not catalized, white circle – catalized

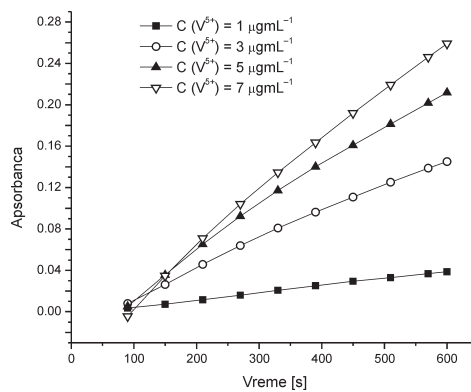


Slika 3. Zavisnost koficijenta pravca prave ($\text{tg } \alpha$) od koncentracije rezorcinola

Figure 3. Slope ($\text{tg } \alpha$) dependence vs. resorcinol concentrations; black square – not catalized, white circle – catalized

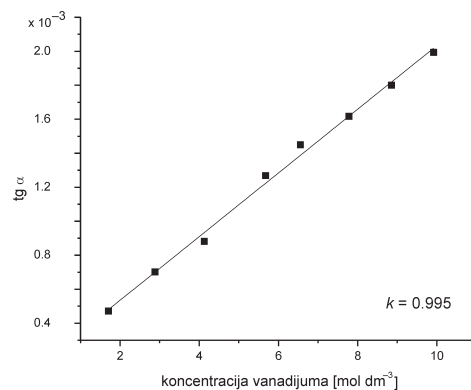
operativne koncentracije koje će se koristiti za dalji rad, te je odlučeno da to budu koncentracije pri kojima je brzina reakcije odgovarajuća za spektrofotometrijsko praćenje u vremenskom intervalu od 10 minuta. Odabrana koncentracija kalijum-bromata je 25×10^{-3} , a rezorcinola 35×10^{-3} M.

Kalibraciona kriva vanadjuma. Meranjem brzine oksidacije tj. promene apsorbanci rastvora u zavisnosti od vremena, pri različitim koncentracijama vanadjuma, pokazano je da se brzina hemijske reakcije



Slika 4. Zavisnost promene apsorbance sa porastom koncentracijama vanadjuma

Figure 4. Effect of vanadium concentration on the absorbance

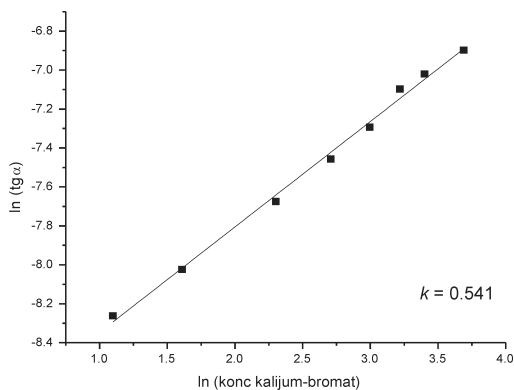


Slika 5. Zavisnost promene apsorbance sa koncentracijom vanadjuma

Figure 5. Effect of vanadium concentrations on the absorbance

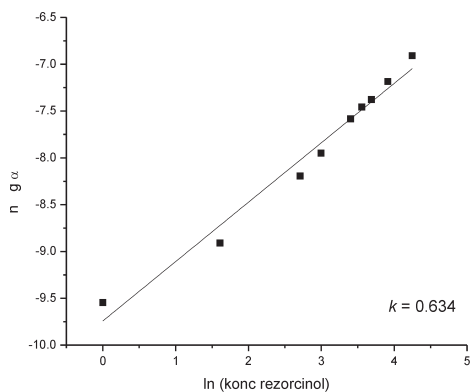
povećava sa povećanjem koncentracije vanadjuma (slika 4). ukazuje na katalitičko dejstvo vanadjuma na oksidaciju rezorcinola kalijum-bromatom.

Snimanjem promene apsorbanci sa vremenom za različite koncentracije vanadjuma, a zatim računanjem koficijenta pravca ovih pravih, konstruisan je grafik zavisnosti koficijenta pravca prave od koncentracije vanadjuma (slika 5). Ovaj grafik predstavlja kalibracionu krivu za određivanje nepoznatih koncentracija vanadjuma. Konstruisana prava



Slika 6. Zavisnost promene apsorbance od koncentracije kalijum-bromata

Figure 6. Effect of potassium bromate concentrations on the absorbance

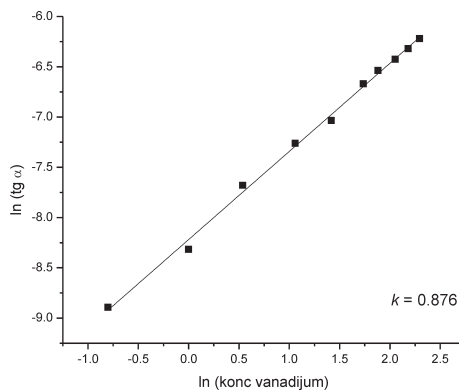


Slika 7. Zavisnost promene apsorbance od koncentracije rezorcinola

Figure 7. Effect of resorcinol concentrations on the absorbance

ima korelacioni koeficijent 0.9946 za 8 različitih tačaka na grafiku tj. osam različitih koncentracija vanadijuma.

Obradom podataka određena je standardna devijacija čija je vrednost varirala u opsegu od 1.36 do 4.89%. Najniža određivana koncentracija amonijum-vanadata iznosi 1.71 $\mu\text{g/mL}$, pri kojoj standardna devijacija iznosi 4.89%. Najviša ispitivana koncentracija iznosi 9.92 $\mu\text{g/mL}$, sa standardnom devijacijom od 1.64%.



Slika 8. Zavisnost promene apsorbance od koncentracije amonijum-vanadata

Figure 8. Effect of ammonium vanadate concentration on the absorbance

Na osnovu dobijenih podataka o brzini reakcije izračunati su parcijalni redovi reakcije u odnosu na kalijum-bromat, rezorcinol i amonijum-vanadat, koji iznose respektivno 0.54, 0.63, odnosno 0.88. Prema tome jednačina za brzinu reakcije ima oblik:

$$v = k [\text{KBrO}_3]^{0.54} [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]^{0.63} [\text{NH}_4\text{VO}_3]^{0.88}$$

Ukupan red reakcije iznosi 2.05, čime je pokazano da je reakcija drugog reda. Na slikama 6, 7 i 8 predstavljeni su grafici zavisnosti prirodnih logaritama koeficijenata pravca od prirodnih logaritama koncentracija. Koeficijenti pravaca pravih segmenata tih grafika predstavljaju parcijalne redove reakcije (Dondur 1992).

Selektivnost metode. Radi provere selektivnosti metode ispitan je uticaj prisustva određenog broja jona u reakcionoj smeši na brzinu oksidacije rezorcinola.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se u prisustvu Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , W^{6+} jona, u koncentracijama jednakim koncentraciji vanadijuma, ne pokazuju značajan katalički uticaj na kinetičko određivanje vanadijuma. Odstupanje od tačne koncentracije vanadijuma u rastvoru nije veliko i može biti posledica promene greške u pravljenju rastvora, pošto se radi o malim koncentracijama. Dobijeno odstupanje može biti i posledica promene temperature rastvora, usled neadekvatnog načina održavanja temperature. Takođe se može zaključiti da Co^{2+} i Ce^{4+} zanemarljivo utiču na određivanje vanadijuma i u većim koncentracijama od vanadi-

juma. U koncentracijama jednakim koncentraciji vanadijuma Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ag^+ i Hg^{2+} imaju katalitičko dejstvo na reakciju, što otežava određivanje koncentracija vanadijuma. Ispitan je uticaj ovih jona u manjim koncentracijama od vanadijuma. Može se zaključiti da pri manjim koncentracijama ne pokazuju značajan uticaj na brzinu oksidacije rezorcinola.

Tabela 1. Selektivnost određivanja vanadijuma

Ispitivani jon	Odnos koncentracija ispitivanog jona i vanadijuma u rastvoru	Odstupanje (%)
Al^{3+}	1:1	6.40
Cr^{3+}	1:10	-4.40
Mn^{2+}	1:1	2.10
Fe^{3+}	1:10	-0.06
Co^{2+}	10:1	3.20
Ni^{2+}	1:10	3.20
Cu^{2+}	1:1	1.00
Zn^{2+}	1:1	3.20
Ag^+	1:10	-6.50
Ce^{4+}	100:1	-1.10
Hg^{2+}	1:10	3.20
Pb^{2+}	1:1	1.00
W^{6+}	1:1	-3.30
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	1:1	-5.40

Statističkom obradom dobijenih rezultata, odnosno izradom F-testa i t-testa može se reći da metoda nije opterećena sistematskom greškom i da je pri 99% nivou poverenja pogodna za određivanje koncentracija vanadijuma većih od 1.70 $\mu\text{g/mL}$.

Zaključak

Razvijena je nova kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadijuma koja se zasniva na katalitičkom dejstvu vanadijuma na reakciju oksidacije rezorcinola kalijum-bromatima. Utvrđeni su optimalni (operativni) uslovi za katalizovanu reakciju: pH vrednost fosforne kiseline – 1.1, koncentracija rezorcinola – 35×10^{-3} M, koncentracija kalijum-bromata – 25×10^{-3} M. Takođe je određena jednaka brzina katalizovane reakcije:

$$v = k [\text{KBrO}_3]^{0.54} [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2]^{0.63} [\text{NH}_4\text{VO}_3]^{0.88}$$

Razvijena metoda je pogodna za određivanje koncentracija u intervalu koncentracija od 1.70 do 9.92 $\mu\text{g/mL}$. Metoda je pokazala dobru selektivnost. U koncentracijama koje su jednake koncentraciji vanadijuma joni Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , W^{6+} ne utiču na brzinu reakcije, dok Co^{2+} ni u 10 puta većoj, a Ce^{4+} ni u 100 puta većoj koncentraciji ne utiču na brzinu hemijske reakcije. S druge strane, joni Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ag^+ i Hg^{2+} u koncentracijama jednakim koncentraciji vanadijuma imaju katalitičko dejstvo prema oksidaciji rezorcinola, te je određivanje vanadijuma ovom metodom onemogućeno u njihovom prisustvu. Međutim, u 10 puta manjoj koncentraciji od koncentracije vanadijuma, navedeni joni ne utiču značajno na određivanje vanadijuma.

Literatura

- Bihelović F. 2000. Primena reakcije katalitičke oksidacije mono-, di- i tri-hidroksi arena bodonik-peroksidom za određivanje mikrokoličina bakra. *Petničke sveske*, 51: 171.
- Dondur V. 1992. *Hemijska kinetika*. Beograd: Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu
- Filipović I., Lipanović S. 1987. *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Greenwood N. N., Earnshaw A. 1997. *Chemistry of the Elements*. Oxford: Butterworth-Heinemann
- Harvey D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. Boston: McGraw-Hill
- Jeffery G. H., Bassett J., Mendham J., Denney R. C. 1989. *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. Harlow: Longman
- Perez-Bendito D., Silva M. 1988. *Kinetic methods in analytical chemistry*. Chichester: Horwood
- Pešić M., Drakulović M. 2005. Oksidacija hidrohina kalijum-hloratom kao nova kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadijuma, *Petničke sveske*, 58: 181.
- Rančić S. 2005. *Optimizacija kinetičkih spektrofotometrijskih metoda za određivanje toksičnih elemenata, doktorska disertacija*. Beograd: Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu
- Savić J., Savić M. 1990. *Osnovi analitičke hemije – klasične metode*. Sarajevo: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva

Skoog D. A. 2004. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. New York: Thomson

Vollhardt P. C., Schore N. E. 2006. *Organska hemija*. Beograd: Data Status

Stefan Ilić and Aleksandar Salim

Kinetic Method for Determination of Vanadium

In this work is developed a selective and sensitive method for the determination of microtraces of vanadium. The optimization of operating conditions regarding concentrations of the reagents, optimal acidity of H_3PO_4 and interferences are also investigated. The method is based on the catalytic effect of vanadium (V) on the reaction of oxidation of resorcinol by potassium bromate, on a temperature of $31^\circ C$. The reaction is monitored spectrophotometrically by measuring the increase in absorbance of oxidation products at 455 nm in a 10 minute period of time. Results were arranged with the initial-rate method. Several pH values of H_3PO_4 were examined and it was found that on $pH = 1.1$ vanadium demonstrates best activity (Figure 1.). The effect of different concentrations of resorcinol and

potassium bromate was examined in order to optimize reaction conditions. It was concluded, based on figures 2 and 3, that the operative concentration of resorcinol is 25×10^{-3} M and potassium bromate 25×10^{-3} M. A calibration graph was constructed under optimal pH value of H_3PO_4 and operative concentrations of resorcinol and potassium bromate. Calibration graphs were obtained by drawing a dependence of rate of oxidation reaction with different concentrations of vanadium (V) (Figure 5). According to Figure 8, it was concluded that the tested method is applicable in determination of vanadium (V) in the concentration range of 1.71 to 9.92 mg/mL, with standard deviations 1.36 to 4.89%. Influence on reaction of oxidation of various ions was investigated and results are displayed in Table 1. In same concentrations as vanadium (V) Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , W^{6+} ions did not show any significant influence on the rate of oxidation. In concentrations 10 and 100 times larger than vanadium (V), Co^{2+} i Ce^{4+} ions show that they also do not have a considerable effect on the rate of oxidation, although Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ag^+ i Hg^{2+} ions manifested a catalytic effect on the rate of oxidation. In their presence determination is difficult. Also, the effect of these ions in lower concentrations was investigated. They do not have any significant effect in lower concentrations. 