

Kinetičko određivanje mikrokoličina vanadijuma(V) na osnovu njegovog katalitičkog dejstva na oksidaciju metola kalijum-bromatom

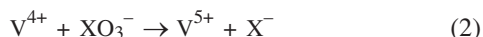
Razvijena je nova kinetička spektrofotometrijska metoda za određivanje mikrokoličina vanadijuma. Metoda se zasniva na katalitičkom dejstvu vanadijum(V)-jona na reakciju oksidacije metola kalijum-bromatom, pri $pH = 1.1$ i temperaturi od 26 ± 1 °C. Operativne koncentracije metola i kalijum-bromata su iznosile 0.084 mol/L. Brzina reakcije određivana je spektrofotometrijski – na 430 nm praćene su promene apsorbance proizvoda oksidacije u funkciji vremena tokom 15 minuta. Dobijeni rezultati su obrađeni metodom tangensa. Koncentracije vanadijuma kretale su se u intervalu koncentracija od 2.55 do 7.21 $\mu\text{g/mL}$, sa standardnim devijacijama od 0.27-5 %. Radi ocene selektivnosti metode ispitan je uticaj nekih stranih jona na brzinu reakcije. U koncentraciji koja je jednaka koncentraciji vanadijuma jedino Cu^{2+} jon nije praktično pokazao nikakav uticaj na brzinu reakcije. Joni Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} u koncentracijama jednakim koncentraciji vanadijuma ostvaruju slab uticaj na kinetiku reakcije. Metoda je ocenjena kao relativno selektivna.

Uvod

Vanadijum je u veoma malim količinama neophodan ljudskom organizmu. Toksičan je kada se u organizmu nađe u koncentracijama većim od potrebnih. Smatra se da toksičnost raste sa povećanjem oksidacionog broja. Vanadijumova jedinjenja se u velikim količinama oslobađaju sagorevanjem fosilnih goriva i tokom različitih industrijskih procesa

(Janković 2002). Na taj način vanadijum dospeva u zemljište i vodu, a biljke ga veoma lako apsorbuju. Zbog toga je bitno razviti osetljivu, selektivnu, i ekonomičnu metodu za određivanje mikrokoličina vanadijuma (Madrakian 2010).

Metol spada u grupu fenola – organska jedinjenja kod kojih je hidroksilna grupa vezana direktno za benzenov prsten. Jedna od hemijskih karakteristika fenola je da lako podležu reakciji oksidacije. Oksidacija je moguća čak i sa vazдушnim kiseonikom u prisustvu svetlosti, a katalizu je mikrokoličine jona polivalentnih metala. U proces oksidacije fenola sa oksidacionim sredstvima tipa kalijum-bromata, kalijum-hlorata i sl. se može uključiti vanadijum(V)-jon. Mehanizam katalize je sledeći:



gde je S – supstrat, P – produkt, a X – halogeni element (Bontschev i Evtimova 1968).

Činjenica da reakcija oksidacije metola kalijum-bromatom može biti ubrzana malom količinom vanadijum(V)-jona je upotrebljena u cilju osmišljavanja nove kinetičke metode za određivanje tragova ovog metala.

Kinetičke metode su metode kojima se kvantitativno određuju tragovi metala koji imaju katalitički uticaj na brzinu reakcije. Zasnivaju se na praćenju brzine reakcije i faktora koji na nju utiču (temperatura i pritisak reakcione smeše, koncentracija reaktanata, prisustvo katalizatora itd.). Uglavnom obuhvataju reakcije oksidacije nekih organskih jedinjenja gde joni metala imaju ulogu katalizatora (Ilić i Salim 2009). Za kvantitativno određivanje tragova metala postoji veliki broj instrumentalnih metoda koje se odlikuju veoma niskim detekcionim

Nemanja Đoković (1992), Čačak, Prislonica bb, učenik 3. razreda Srednje medicinske škole u Čačku

MENTOR: Miloš Pešić, student III godine Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

limitom, visokom osetljivošću i selektivnošću, mogućnošću za multikomponentnu analizu itd. Većina ovih metoda zahteva upotrebu komplikovanih i skupih uređaja. Ipak, kinetičke metode analize su veoma osetljive, jednostavne i ekonomične (Stoyanova i Alexiev 2005).

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene reakcije oksidacije metola kalijum-bromatom katalizovane mikrokoličinama vanadijum(V)-jona za kinetičko spektrofotometrijsko određivanje vanadijuma.

Materijal i metode

U radu su korišćeni vodeni rastvori kalijum-bromata ($c = 0.084 \text{ mol/L}$), metola ($c = 0.084 \text{ mol/L}$), ortofosforne kiseline ($\text{pH} = 1.1$), u cilju održavanja kisele pH reakcione smeše, i amonijum-vanadata. Ortofosforna kiselina je dodavana i zbog svoje osobine da se kompleksira sa metalnim jonima, što utiče na selektivnost metode. Pri navedenoj pH , celokupni vanadijum se nalazi u obliku vanadata (VO_3^-) (Greenwood i Earnshaw 1997). Korišćen je rastvor amonijum-vanadata u kome je koncentracija vanadijum(V)-jona iznosila $11 \mu\text{g/mL}$. Razblaživanjem ovog rastvora napravljena je serija rastvora amonijum-vanadata.

Sve upotrebljene supstance su bile p. a. kvaliteta, bez prethodnog prečišćavanja: kalijum-bromat (KBrO_3 , Merck-Alkaloid), amonijum-vanadat (NH_4VO_3 , Merck), metol ($(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO})_2\text{SO}_4$, Ingma Zagreb), ortofosforna kiselina (H_3PO_4 , Zorka Pharma). Rastvor metola čuvan je u normalnom sudu, obložen aluminijumskom folijom, kako bi se sprečila oksidacija uzrokovana svetlošću.

Za određivanje koncentracije vanadijum(V)-jona u rastvorima amonijum-vanadata, korišćena je kompleksometrijska retitracija (Savić i Savić 1990). Vanadijum(V)-jon je redukovao do vanadil-jona (VO^{2+}) sumpor(IV)-oksidom. Zatim je rastvoru vanadil-jona dodavan standardni rastvor EDTA (Kemika, p. a.), koncentracije 0.0118 mol/L . Višak EDTA je određen retitracijom standardnim rastvorom cink-hlorida (ZnCl_2 , Kemika, p. a.), koncentracije 0.01 mol/L .

Spektrofotometrijska merenja izvršena su na spektrofotometru *GBC CINTRA 10 UV Vis* sa kvarenim kivetama optičkog puta 1 cm , na talasnoj dužini od 430 nm pri temperaturi $26 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ u vremenskom periodu od 15 min . Reakciona smeša

katalizovane reakcije se sastojala od 0.5 mL rastvora metola, kalijum-bromata, amonijum-vanadata i 1.5 mL rastvora ortofosforne kiseline. Nekatalizovana reakciona smeša korišćena je kao slepa proba i sadržala je 0.5 mL rastvora metola, kalijum-bromata, 0.5 mL vode i 1.5 mL rastvora ortofosforne kiseline. Vreme koje protekne od dodavanja amonijum-vanadata u katalizovanu reakcionu smešu do početka merenja apsorbance iznosi 20 s . Za obradu rezultata dobijenih spektrofotometrijskim snimanjem upotrebljena je metoda tangensa.

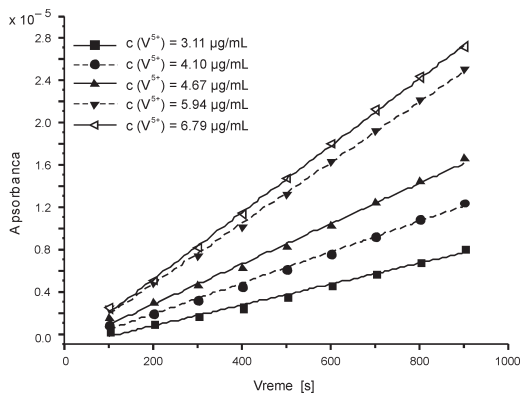
Postoji više metoda za obradu eksperimentalno dobijenih podataka kod kinetičkih metoda analize. Jedna od najpraktičnijih je metoda početnih brzina (metoda tangensa). Zasniva se na praćenju promene apsorbance katalizovane reakcione smeše tokom vremena za različite koncentracije vanadijuma. Katalizovanu reakcionu smešu čine metol, kalijum-bromat i amonijum-vanadat, a nekatalizovanu metol i kalijum-bromat. Merenjem promene apsorbance katalizovane reakcione smeše tokom vremena dobija se grafik koji u jednom svom delu sadrži linearni segment. Koeficijent pravca ($\text{tg } \alpha$) tog linearnog segmenta predstavlja brzinu reakcije. Dobijeni koeficijent pravca koristi se za konstruisanje kalibracione krive koja služi za određivanje koncentracije vanadijuma (Meyers 2008).

Referentna metoda. Vanadijum (V) je iz 30 mL zakišelenog rastvora, redukovao do vanadil-jona uvođenjem sumpor(IV)-oksida. Zatim je u taj rastvor dodato 10 mL standardnog rastvora EDTA koncentracije 0.0118 mol/L . Pošto vanadil-jon i EDTA reaguju u molskom odnosu $1:1$, višak EDTA je titrovao standardnim rastvorom ZnCl_2 koncentracije 0.01 mol/L uz eriohrom-crno T kao indikator.

Određivanje selektivnosti metode. Za određivanje selektivnosti metode korišćeni su vodeni rastvori sledećih supstanci: AlCl_3 (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.), $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (Kemika p. a.), $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck p. a.), $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck p. a.), $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck p. a.), HgCl_2 (Kemika p. a.). Koncentracije katjona ovih jedinjenja bile su jednake koncentraciji vanadijuma od $5.43 \mu\text{g/mL}$. Selektivnost je ispitivana tako što se u kivetu u kojoj se odigravala katalizovana reakcija, umesto 0.5 mL rastvora amonijum-vanadata, dodavalo po 0.25 mL rastvora ispitivanog katjona i amonijum-vanadata.

Rezultati i diskusija

Prilikom praćenja promene apsorbance katalizovane reakcione smeše u toku 15 minuta, primećeno je da postoji linearna zavisnost apsorbance od vremena (slika 1). Grafik ukazuje na to da sa porastom koncentracije vanadijuma, raste i brzina reakcije.



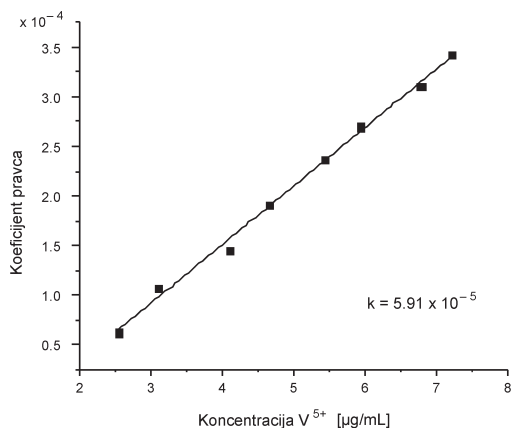
Slika 1. Zavisnost promene apsorbance sa vremenom za različite koncentracije vanadijuma

Figure 1. Change of absorbency during time for different concentrations of vanadium

Izračunati su koeficijenti pravca pravih koje predstavljaju zavisnost promene apsorbance od vremena za 8 različitih koncentracija vanadijuma. Zatim je konstruisan grafik zavisnosti koeficijenta pravca od koncentracije vanadijuma, koji predstavlja kalibracionu krivu za određivanje nepoznatih koncentracija vanadijuma (slika 2). Dobijena prava ima koeficijent korelacije 0.996.

Najniža određena koncentracija vanadijuma iznosila je 2.55 µg/mL sa standardnom devijacijom od 2%. Najviša određena koncentracija je 7.21 µg/mL, pri kojoj je standardna devijacija iznosila 0.52%. Vrednost standardne devijacije u celom intervalu varirala je od 0.27 do 5%.

U proces oksidacije metala se pored vanadijum(V)-jona mogu uključiti i drugi katjoni. Svi metali koji imaju sposobnost građenja jedinjenja sa različitim oksidacionim brojevima mogu ometati kinetičko određivanje vanadijuma ovom metodom. U cilju ispitivanja selektivnosti metode ispitivan je uticaj sledećih katjona: Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ,



Slika 2. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije vanadijuma

Figure 2. Dependence of reaction rate of vanadium concentration

Cu^{2+} , Zn^{2+} i Hg^{2+} . Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da skoro svi ispitani katjoni ostvaruju određen uticaj na kinetiku reakcije. Jedino Cu^{2+} jon gotovo da nije pokazao nikakav uticaj na brzinu oksidacije, dok prisustvo Al^{3+} jona znatno ubrzava samu reakciju. Molski odnos ispitivanog jona i vanadijuma bio je 1:1 (tabela 1).

Tabela 1. Selektivnost određivanja vanadijuma

Ispitivani jon u reakcionoj smeši sa vanadijumom	Odstupanje u odnosu na čist vanadijum (%)
Al^{3+}	21
Cr^{3+}	8
Fe^{3+}	17
Co^{2+}	10
Ni^{2+}	10
Cu^{2+}	1
Zn^{2+}	13
Hg^{2+}	19

Dobijena odstupanja mogu biti i posledica promene temperature rastvora, usled neadekvatnog načina održavanja temperature prilikom procene selektivnosti, ili posledica greške prilikom pravljenja rastvora navedenih katjona.

Pomoću F i t testa utvrđeno je da metoda nije opterećena sistematskom greškom. Pri 99% nivou poverenja je pogodna za određivanje koncentracija vanadijuma većih od 2.55 µg/mL.

Zaključak

Razvijena kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadijuma zasniva se na katalitičkom dejstvu vanadijum(V)-jona na reakciju oksidacije metola sa kalijum-bromatom. Metoda je dala zadovoljavajuće rezultate u pogledu preciznosti i reproduktivnosti. Ova metoda je pogodna za određivanje koncentracija vanadijuma u intervalu od 2.55 do 7.21 µg/mL. Standardna devijacija je varirala u opsegu od 0.27% do 5%. U pogledu selektivnosti, metoda je procenjena kao delimično selektivna. Odnos koncentracija vanadijuma(V)-jona i ispitivanih katjona pri proceni selektivnosti bio je 1:1. Prisustvo jona Al^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} znatno utiče na brzinu reakcije. Dosta manji uticaj na brzinu reakcije primećen je u prisustvu sledećih jona: Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , a prisustvo Cu^{2+} jona nije pokazalo praktično nikakav uticaj na brzinu oksidacije.

Zahvalnost. Zahvaljujem se svom mentoru Mилошу Pešiću, studentu III godine Hemijskog fakulteta u Beogradu, na ideji, strpljenju i podršci. Takođe se zahvaljujem i Stefanu Iliću i Aleksandru Salimu, studentima I godine Hemijskog fakulteta u Beogradu, na sugistijama i podršci u toku realizacije eksperimentalnog rada.

Literatura

- Bontschev P. R., Evtimowa B. 1968. Complex Activators in Analytical Catalytic Reaction. *Mikrochimica Acta*, **56**: 492.
- Greenwood N. N., Earnshaw A. 1997. *Chemistry of the Elements*. Oxford: Butterworth-Heinemann
- Ilić S., Salim A. 2009. Kinetička metoda za određivanje vanadijuma. *Petničke sveske*, **67**: 299.
- Janković V. 2002. *Hemijski elementi-globalni parametri*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva
- Madrakian T. 2010. Micelle mediated extraction and simultaneous spectrophotometric determination of vanadium(V) and molybdenum(VI) in plant foodstuff samples. *Food Chemistry*, **127**: 769.

Meyers R. A. 2008. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation*. New York: Wiley

Pešić M., Drakulović M. 2005. Oksidacija hidrohinona kalijum-hloratom kao nova kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadijuma. *Petničke sveske*, **58**: 181.

Savić J., Savić M. 1990. *Osnovi analitičke hemije – klasične metode*. Sarajevo: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva

Stoyanova A., Alexiev A. 2005. Surfactants and kinetic determinations of microelements. *Trakia Journal of Sciences*, **3**: 1.

Nemanja Đoković

Kinetic Determination of Vanadium(V) Based on Its Catalytic Effect on the Oxidation of Metol by Potassium-Bromate

A simple kinetic method for the determination of vanadium based on its catalytic effect on the oxidation of metol by potassium-bromate on a temperature of $26 \pm 1^\circ C$, at $pH = 1.1$, was developed. The operative concentrations of potassium-bromate and metol was 0.084 mol/L. The reaction was followed spectrophotometrically by measuring the rate of change in the absorbency of oxidation products with time at 430 nm in 15 minute periods. The results were arranged with the initial-rate method. A calibration graph was constructed by drawing the dependence of the rate of the oxidation reaction with different concentrations of the vanadium(V)-ion (Figure 2). The calibration graph is linear in the range of 2.55-7.21 µg/mL. The results show that vanadium(V) can be determined with standard deviations from 0.27 to 5 %. Also, the selectivity of the method was investigated. The presence of Al^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , and Zn^{2+} ions showed a significant influence on the rate of oxidation. A much lesser influence was shown in the presence of Cr^{3+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} ions. The presence of the Cu^{2+} ion did not show any significant influence. The concentrations of all the ions used in the investigation were the same as the vanadium(V)-ion concentration. 