

## Ispitivanje uticaja aktivatora na kinetičku metodu za određivanje vanadijuma(V)

*Ispitivan je uticaj vinske kiseline, sulfosalicilne kiseline, limunske kiseline, fenantrolina, bipiridila i askorbinske kiseline kao aktivatora, na kinetičku metodu za određivanje mikrokoličina vanadijuma(V) u cilju povećanja osetljivosti i selektivnosti metode. Ispitivana metoda zasnovana je na katalitičkom dejstvu vanadijuma(V) na reakciju oksidacije rezorcina kalijum-bromatom, pri temperaturi  $(26 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Brzina hemijske reakcije je praćena spektrofotometrijski. Kao najpogodniji aktivator pokazala se askorbinska kiselina koncentracije  $0.08 \mu\text{g/mL}$ , koja je korišćena u daljem ispitivanju. Kalibracione krive za određivanje vanadijuma konstruisane su na dva načina: metodom tangensa i metodom fiksne koncentracije. Metodom tangensa dobijena je kalibraciona kriva koja predstavlja zavisnost brzine oksidacije od koncentracije vanadijuma(V), dok je metodom fiksne koncentracije konstruisana zavisnost recipročne vrednosti vremena od koncentracije vanadijuma u reakcionoj smeši. Vanadijum je određivan u opsegu koncentracija od  $15 \text{ ng/mL}$  do  $1.66 \mu\text{g/mL}$ , pri čemu donja vrednost određuje i donju granicu primene metode. U cilju određivanja selektivnosti metode ispitan je uticaj različitih metalnih jona na reakciju. Dobijeni rezultati su pokazali da dodatak askorbinske kiseline kao aktivatora znatno povećava osetljivost, ali smanjuje selektivnost metode. Selektivnost ove metode se povećava dodavanjem EDTA u reakcionu smešu.*

### Uvod

Svaka hemijska reakcija teče konačnom brzinom i teži stanju ravnoteže i zbog toga se sastoji iz dva stadijuma: kinetičkog i ravnotežnog. Kinetičke metode se zasnivaju na praćenju kinetičkog stadijuma

reakcije, to jest praćenju brzine reakcije. 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). Promenom svakog od ovih faktora mogu se poboljšati osobine metode kao što su njena osetljivost i selektivnost. Praćenjem brzine reakcije oksidacije rezorcina kalijum-bromatom, koju vanadijum katališe, može se odrediti njegova koncentracija.

Najčešći način da se poboljšaju analitičke karakteristike kinetičkih metoda je upotreba katalizatora i aktivatora. Katalizatori su supstance koje ubrzavaju hemijsku reakciju, snižavajući slobodnu energiju aktivacije, a pritom ne menjaju položaj njene ravnoteže. Aktivator se definiše kao supstanca koja ne katališe reakciju, ali povećava njenu brzinu u prisustvu katalizatora (Meyers 2008).

Optimalni aktivator je onaj kod koga je razlika u brzini aktivirane i neaktivirane reakcije najveća. Optimalna koncentracija aktivatora je ona koncentracija pri kojoj je brzina reakcije najveća.

Kinetička metoda za određivanje vanadijuma (V) zasniva se na praćenju reakcije oksidacije rezorcina kalijum-bromatom, koju on katališe. Upotreba aktivatora bi ubrzala reakciju i time poboljšala njenu osetljivost. Aktivatori bi trebalo da favorizuju vanadijum time poboljšaju selektivnost (Perez-Bendito 1988).

Vanadijum je element 5. grupe periodnog sistema elemenata. Danas se najviše koristi u svrhe legiranja čelika i kao katalizator u organskoj industriji. Takođe se može naći i u fosilnim gorivima, bojama i lakovima. Smatra se da toksičnost vanadijuma raste sa povećanjem oksidacionog broja u njegovim jedi-

Mihajlo Novaković (1993), Leskovac, Đuke Dinić 41, učenik 3. razreda Gimnazije Leskovac

Marin Kuntić (1993), Beograd, Por. Spasića i Mašare, učenik 3. razreda XIII beogradske gimnazije

MENTOR:

Miloš Pešić, student IV godine Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

njenjima. U živim organizmima prisutan je u tragovima i neophodan je za normalan rast ćelija, ali je toksičan u većim koncentracijama. Ima značajnu fiziološku ulogu u održavanju nivoa šećera u krvi i učestvuje u raznim enzimskim sistemima. Svojstvo vanadijuma da katalizuje mnoge reakcije u organskoj hemiji može se iskoristiti za nalaženje novih metoda za njegovo određivanje (Filipović i Lipanović 1987).

Rezorcinol (1,3-dihidroksibenzen) pripada grupi fenola. Fenoli su jedinjenja koja lako podležu oksidaciji, a najčešća oksidaciona sredstva korišćena u ovim reakcijama su vodonik-peroksid, kalijum-hlorat i kalijum-peroksidisulfat. Proizvodi oksidacije fenola su hinoni, intenzivno obojena jedinjenja, što čini reakcije oksidacije fenola izuzetno povoljnim za spektrofotometrijsko praćenje (Pešić i Drakulović 2005).

Cilj ovog rada bio je unapređivanje osetljivosti i selektivnosti kinetičke metode za određivanje mikrokoličina vanadijuma traženjem najpogodnijeg aktivatora i njegove optimalne koncentracije. Ispitivano je dejstvo sledećih aktivatora: vinske kiseline, sulfosalicilne kiseline, limunske kiseline, fenantrolina, bipiridila i askorbinske kiseline.

## Materijal i metode

U cilju određivanja optimalnog aktivatora proučene su brzine reakcija za više različitih aktivatora kao i brzina reakcije bez aktivatora. Ispitivani su sledeći rastvori aktivatora: vinske kiseline, sulfosalicilne kiseline, limunske kiseline, fenantrolina, bipiridila i askorbinske kiseline iste koncentracije. Za snimanja je korišćen rastvor vanadijuma koncentracije 4.04  $\mu\text{g/mL}$ . Optimalna koncentracija aktivatora je koncentracija koja najviše ubrzava reakciju za datu koncentraciju vanadijuma. Brzina reakcije izražena je kao tangens ugla koji prava zavisnosti apsorbancije od vremena gradi sa x osom.

Odabranom aktivatoru je određena optimalna koncentracija. Postupak se sastojao u praćenju brzine reakcije za različite koncentracije aktivatora. Optimalna je ona koncentracija pri kojoj je brzina reakcije najveća.

Pri konstruisanju kalibracione krive korišćen je odabrani aktivator u optimalnoj koncentraciji, a varirana je koncentracija vanadijuma u reakcionoj smeši. Kalibraciona kriva vanadijuma je konstruisana korišćenjem dve metode. Prva metoda je metoda tangensa. Za ovu metodu proučene su promene apsorbancije u zavisnosti od vremena za svaku od koncentracija

vanadijuma. Nagib linearnog dela ovog grafika predstavlja brzinu reakcije. Kalibraciona kriva predstavlja zavisnost brzine reakcije od koncentracije vanadijuma. Druga metoda je metoda fiksne koncentracije. Meri se vreme za koje će apsorbancija reakcije dostići određenu vrednost za različite koncentracije vanadijuma. Kalibraciona kriva se konstruiše kao zavisnosti recipročne vrednosti vremena od koncentracije vanadijuma. Svaka od tačaka kalibracione krive je srednja vrednost 4 do 5 merenja.

Ispitivan je i uticaj prisustva drugih jona metala na promenu brzine reakcije. Korišćeni su sledeći joni:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ . Joni korišćenih metala su odabrani zbog svojstva da katalizuju ispitivanu reakciju i zbog svoje zastupljenosti u prirodi. Ispitivana su tri različita odnosa koncentracija i to tako da koncentracija stranog jona u reakcionom sistemu bude deset puta veća od koncentracije vanadijuma, jednaka koncentraciji vanadijuma i deset puta manja. Takođe je ispitan uticaj EDTA kako bi se povećala selektivnost metode.

Sva spektrofotometrijska merenja izvršena su na instrumentu tipa Iskra AM 9523 UV-Vis sa kvarcnim kivetama dužine optičkog puta 1 cm, na talasnoj dužini od 455 nm i temperaturi od  $26 \pm 1^\circ\text{C}$  u toku 15 minuta. Apsorbancija je očitavana sa spektrofotometra na svakih 10 sekundi.

Pri određivanju optimalnog aktivatora i njegove koncentracije, reakciona smeša se sastojala od 1.5 mL fosforne kiseline, 0.5 mL kalijum-bromata, 0.5 mL rezorcinola, 0.5 mL aktivatora i 0.5 mL vanadijuma. Reakciona smeša korišćena za konstruisanje kalibracione krive i određivanja selektivnosti metode sastojala se od 1.5 mL fosforne kiseline, 0.5 mL kalijum-bromata, 0.5 mL rezorcinola, 0.25 mL aktivatora i 0.25 mL amonijum-vanadata za aktiviranu reakciju, a za neaktiviranu reakciju od 1.5 mL fosforne kiseline, 0.5 mL kalijum-bromata, 0.5 mL rezorcinola, 0.25 mL amonijum-vanadata i 0.25 mL destilovane vode. Slepa proba sadržala je 1.5 mL fosforne kiseline, 0.5 mL kalijum-bromata, 0.5 mL rezorcinola i 0.5 mL destilovane vode. Sva snimanja započinjana su 30 sekundi nakon dodatka amonijum-vanadata.

Za standardizaciju rastvora amonijum-vanadata korišćena je kompleksometrijska titracija. Postupak se sastoji u redukciji vanadijuma(V) do vanadijuma(IV) uvođenjem sumpor(IV)-oksida ( $\text{SO}_2$ ) u rastvor amonijum-vanadata, dodavanju viška kompleksni-

rajućeg sredstva etilendiamin-tetraacetata (EDTA) i njegovoj titraciji rastvorom cink-hlorida ( $ZnCl_2$ ). Za ovaj postupak korišćeni su standardni rastvori EDTA (Kemika, p. a.) koncentracije 0.0099 M i cink-hlorida (Zorka Šabac p. a.) koncentracije 0.0104 M.

Za standardizaciju askorbinske kiseline korišćena je jodimetrijska titracija (Ph. Eur. V). Korišćeni jod je prethodno bio standardizovan titracijom rastvorom natrijum-tiosulfata ( $Na_2S_2O_3$ ). Koncentracija korišćenog natrijum-tiosulfata određena je jodometrijskom titracijom (Vogel *et al.* 1989).

U eksperimentu korišćeni su vodeni rastvori kalijum-bromata ( $KBrO_3$  Merck-Alkaloid, p. a.) koncentracije 0.15 M, rezorcinola ( $C_6H_6O_2$  SuperLab p. a.) koncentracije 0.21 M, fosforne kiseline ( $H_3PO_4$  ZorkaPharm p. a.) koncentracije 1 M, amonijum-vanadata ( $NH_4VO_3$  Merk p. a.) koncentracije 200  $\mu g/mL$ . Korišćeni su i rastvori ispitivanih aktivatora, limunske kiseline ( $C_6H_8O_7$  Kemika p. a.), vinske kiseline ( $C_4H_6O_6$  Merck p. a.), sulfo-salicilne kiseline ( $C_7H_8O_6S$  Reanal p. a.), askorbinske kiseline ( $C_6H_8O_6$  Centrohem p. a.), 1,10-fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2$ ) i  $\alpha$ -bipiridila ( $C_{10}H_8N_2$  Merck-Alkaloid p. a.).

Za određivanje selektivnosti metode korišćeni su vodeni rastvori  $AlCl_3$  (Merck p.a.),  $CuSO_4 \times 6H_2O$  (Kemika p. a.),  $ZnSO_4 \times 7H_2O$  (Zorka Šabac p. a.),  $Fe_2(SO_4)_3$  (Zorka p. a.),  $CrCl_3 \times 6H_2O$  (Merck p. a.),  $CoCl_2 \times 6H_2O$  (Kemika p. a.),  $MnSO_4 \times H_2O$  (Kemika, p. a.),  $NiCl_2$  (Kemika p. a.),  $Na_2WO_4 \times 2H_2O$  (Merck p. a.). Pripremljeni su i rastvori soli svih metala njihovim rastvaranjem u rastvoru EDTA koncentracije 0.01 M. Za ispitivanje selektivnosti u kivetu je umesto 0.25 mL amonijum-vanadata dodavano po 0.125 mL soli ispitivanog metala i amonijum-vanadata.

Pri određivanju optimalne koncentracije askorbinske kiseline korišćeni su rastvori više različitih koncentracija (0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.50 i 1.00  $\mu g/mL$ ). Koncentracija vanadijuma korišćena pri određivanju je iznosila 4.04  $\mu g/mL$ .

**Određivanje koncentracije vanadijuma.** Za standardizaciju vanadijuma odmeravane su minimalno tri probe amonijum-vanadata u opsegu zapremine od 20 do 150 mL u zavisnosti od koncentracije. Rastvor je zatim redukovao do vanadil-jona ( $VO^{2+}$ ) sumpor(IV)-oksidom. U rastvor vanadil-jona je dodavano 10 mL EDTA koncentracije 0.0099 M, a zatim je višak EDTA titrovao rastvorom cink-hlorida konce-

ntracije 0.0104 M uz eriohrom crno T kao indikator. Iz utrošene zapremine cink-hlorida izračunat je višak EDTA. Razlika dodatog EDTA i određenog viška ekvivalentna je količini vanadil-jona (reaguju u odnosu 1 : 1). Količina vanadil-jona jednaka je količini vanadijuma.

**Određivanje koncentracije askorbinske kiseline.** Koncentracija askorbinske kiseline je određena tako što je odmereno 10 mL pripremljenog rastvora i u njega je dodao 1 mL 1 M rastvora sumporne kiseline ( $H_2SO_4$ ) i 0.5 mL skroba kao indikatora. Dobijeni rastvor je titrovao rastvorom joda ( $I_2$ ) koncentracija od 0.0097 M do 0.0100 M (u zavisnosti od dana kad je standardizovan). Jod i askorbinska kiselina reaguju u odnosu 1 : 1, tako da je utrošena količina joda ekvivalentna količini askorbinske kiseline.

**Određivanje koncentracije joda.** Rastvor joda je pripremljen tako što je u 40 mL vode rastvoreno 8.5 g kalijum-jodida i 0.6354 g resublimovanog joda i dopunjeno do 250 mL u cilindru za mućkanje. U 25 mL pripremljenog rastvora dodavan je natrijum-tiosulfat do promene boje u bledo žutu. Zatim je dodato 0.5 mL rastvora skroba i titracija nastavljena do obezbojavanja rastvora. Količina joda u rastvoru duplo je manja od količine utrošenog natrijum-tiosulfata.

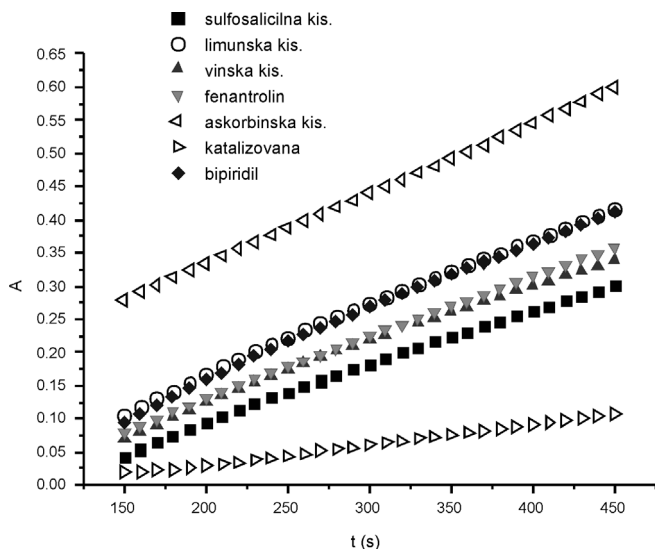
**Određivanje koncentracije natrijum-tiosulfata.** Rastvor je pripremljen rastvaranjem 5 g natrijum-tiosulfata u ključaloj destilovanoj vodi i dopunjavanjem do 1 L u normalnom sudu. Titrovani rastvor je pripremljen rastvaranjem 0.0313 g kalijum-jodata i 0.5068 g kalijum-jodida u 25 mL destilovane vode. Dodao je 1 mL sumporne kiseline, nakon čega se osloboda odgovarajuća količina joda koja je ekvivalentna količini  $KIO_3$ . U rastvor je dodavan natrijum-tiosulfat do promene boje u bledo žutu boju, zatim je dodato je 0.5 mL rastvora skroba i titracija nastavljena do obezbojavanja rastvora. Količina natrijum-tiosulfata šest puta je veća od utrošene količine kalijum-jodata.

## Rezultati i diskusija

### Određivanje optimalnog aktivatora

Optimalni aktivator je određen upoređivanjem brzina reakcija u prisustvu različitih aktivatora sa brzinom neaktivirane reakcije.

U prisustvu svih ispitivanih aktivatora brzina reakcije bila je približno ista (sulfosalicilna kiselina  $8.51 \times 10^{-4}$ , limunska kiselina  $1.02 \times 10^{-3}$ , vinska kise-



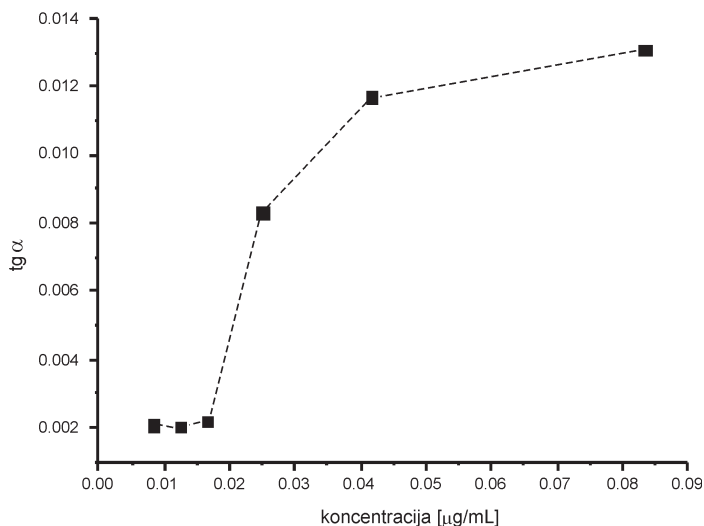
Slika 1.  
Zavisnost apsorbancije od vremena za korišćene aktivatore

Figure 1.  
Absorbance dependence vs. time for used activators

lina  $8.89 \times 10^{-4}$ , fenantrolin  $9.23 \times 10^{-4}$ , askorbinska kiselina  $1.06 \times 10^{-3}$ , bipiridil  $1.04 \times 10^{-3}$ , i znatno niža u odsustvu aktivatora  $3.07 \times 10^{-4}$  (samo katalizovana reakcija). Kod askorbinske kiseline primećena je najveća apsorbancija u odnosu na neaktiviranu reakciju. Ona je izabrana kao optimalni aktivator zbog mogućnosti detekcije nižih koncentracija vanadijuma.

### Određivanje optimalne koncentracije askorbinske kiseline

Optimalna koncentracija askorbinske kiseline je utvrđena na osnovu zavisnosti brzine reakcije od koncentracije kiseline.



Slika 2.  
Zavisnost brzine reakcije ( $\text{tg } \alpha$ ) od koncentracije askorbinske kiseline

Figure 2.  
Effect of ascorbic acid concentration on the reaction speed ( $\text{tg } \alpha$ )

Na slici 2 se može videti da pri nižim koncentracijama askorbinske kiseline ne dolazi do značajnog povećanja brzine reakcije, ali se pri većim koncentracijama (0.02 do 0.05  $\mu\text{g/mL}$ ) brzina znatno povećava u odnosu na brzinu neaktivirane reakcije. Pretpostavlja se da brzina prestaje dalje značajnije da raste na koncentracijama većim od 0.08  $\mu\text{g/mL}$ , pa je iz tog razloga ova koncentracija odabrana kao optimalna i korišćena je u daljem radu.

### Konstruisanje kalibracione krive

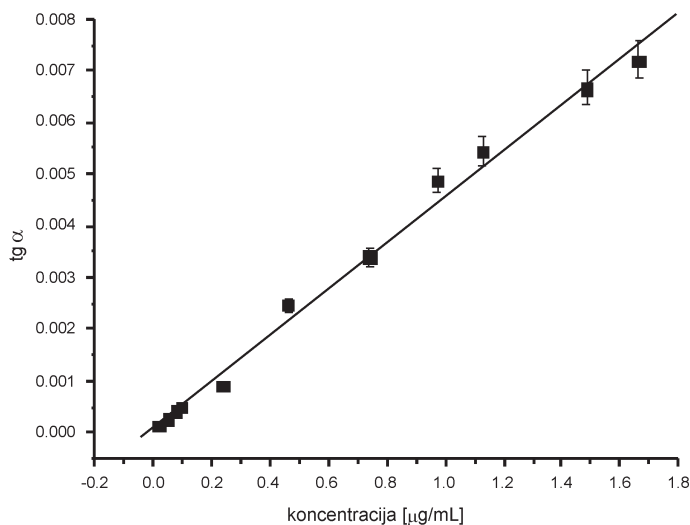
Kalibraciona kriva vanadijuma konstruisana je na osnovu podatka da brzina aktivirane reakcije oks-

dacije rezorcinola kalijum-bromatom raste sa povećanjem koncentracije vanadijuma. Kalibraciona kriva je konstruisana na dva različita načina, metodom tangensa i metodom fiksne koncentracije.

Na slici 3 prikazana je kalibraciona kriva konstruisana metodom tangensa, odnosno predstavljena je zavisnost brzine reakcije od koncentracije vanadijuma. Pri konstrukciji grafika tačke su prethodno otežinjene, budući da predstavljaju usrednjene vrednosti dobijene na osnovu više ponavljanja. Koficijent korelacije linearnog fita sa empirijskim vrednostima iznosi 0.9915.

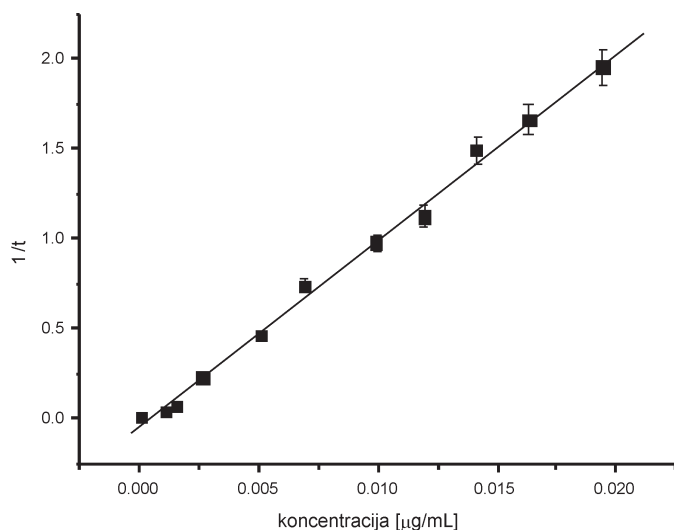
Za metodu fiksne koncentracije (slika 4) odabrana je apsorbancija od 0.1000. Mereno je vreme potrebno da reakcione smeše sa različitim koncentracijama vanadijuma dostignu tu apsorbanciju. Dobijena kalibraciona kriva predstavlja zavisnost recipročne vrednosti vremena od koncentracije vanadijuma i, u našem slučaju, stepen korelacije sa empirijskim vrednostima iznosi 0.9923.

Obe kalibracione krive su konstruisane u opsegu koncentracija od 15 ng/mL do 1.66 µg/mL. Prva vrednost se može uzeti za donju granicu osetljivosti metode.



Slika 3.  
Zavisnost brzine reakcije ( $\text{tg } \alpha$ ) od koncentracije vanadijuma

Figure 3.  
Slope ( $\text{tg } \alpha$ ) dependence vs. vanadium concentrations



Slika 4.  
Zavisnost vremena od koncentracije vanadijuma

Figure 4.  
Time dependence vs. vanadium concentrations

Tabela 1. Selektivnost

Ispitivani jon	Odstupanje u procentima		
	Konc. vanadijuma/konc. ispitivanog jona 1 : 1	Konc. vanadijuma/konc. ispitivanog jona 1 : 10	Konc. vanadijuma/konc. ispitivanog jona 10 : 1
Al <sup>3+</sup>	9.0	-9.5	27.7
Cu <sup>2+</sup>	16.8	-14.5	2.5
Zn <sup>2+</sup>	8.0	34.8	9.4
Fe <sup>3+</sup>	12.7	45.8	29.2
Cr <sup>3+</sup>	10.4	9.0	11.7
Co <sup>2+</sup>	9.0	16.8	10.0
Mn <sup>2+</sup>	12.2	31.6	34.3
Ni <sup>2+</sup>	-4.8	15.4	6.7
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	18.6	45.4	34.8

## Selektivnost metode

Selektivnost metode je ispitivana praćenjem uticaja prisustva različitih metala na brzinu reakcije. Odstupanje je predstavljeno kao odnos brzina reakcija sa dodatkom stranog jona i brzine reakcije bez prisustva stranog jona (tabela 1).

Dobijeni podaci pokazuju da joni svih metala osim jona Ni<sup>2+</sup>, u koncentracijama jednakim koncentraciji vanadijuma, imaju znatan uticaj na brzinu reakcije. Odstupanja pri koncentracijama ispitivanih jona deset puta većim od koncentracije vanadijuma su znatno veća. Pri deset puta nižim koncentracijama metala odstupanja takođe nisu zanemarljiva, i u nekim slučajevima su veća od odstupanja pri višim koncentracijama. Kod jona Cr<sup>3+</sup> primećeno je da odstupanje raste sa smanjenjem koncentracije u odnosu na koncentraciju vanadijuma. Takođe, kod jona Mn<sup>2+</sup> i jona Al<sup>3+</sup> odstupanje je veće pri deset puta nižim koncentracijama, nego pri deset puta višim koncentracijama u odnosu na koncentraciju vanadijuma. Najveće odstupanje se može primetiti u prisustvu jona Fe<sup>3+</sup> i WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

U cilju poboljšanja selektivnosti metode ispitano je uticaj EDTA na izabrane jone metala. Rastvori ispitivanih jona u EDTA imali su koncentraciju jednaku koncentraciji vanadijuma. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 2.

U prisustvu EDTA odstupanja za sve jone su znatno smanjena. Joni Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> i Cr<sup>3+</sup> nemaju veliki uticaj na promenu brzine reakcije. Uticaj Fe<sup>3+</sup> i W<sup>6+</sup> jona je znatno smanjen, ali su i dalje zadržali

veliki uticaj na brzinu reakcije. Odstupanje za većinu jona se smanjilo, osim za jone Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> kod kojih se odstupanje povećalo.

Tabela 2. Selektivnost u prisustvu EDTA

Ispitivani jon	Odstupanje u procentima
Al <sup>3+</sup>	-0.2
Cu <sup>2+</sup>	-0.7
Zn <sup>2+</sup>	14.5
Fe <sup>3+</sup>	9.0
Cr <sup>3+</sup>	4.8
Co <sup>2+</sup>	12.6
Mn <sup>2+</sup>	9.0
Ni <sup>2+</sup>	9.4
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	14.5

## Zaključak

Od ispitivanih aktivatora (vinska kiselina, sulfosalicilna kiselina, limunska kiselina, fenantrolin, bipiridil i askorbinska kiselina), askorbinska kiselina je pokazala najpovoljniji uticaj na reakciju. Reakcija sa askorbinskom kiselinom je imala sličnu brzinu kao i reakcije sa ostalim aktivatorima, ali je zbog osobine da gradi kompleks sa vanadijumom(V) (apsorpcioni maksimum kompleksa je na  $\lambda = 425$  nm) davala najvišu apsorbanaciju. Određena je njena optimalna koncentracija od 0.08  $\mu\text{g/mL}$ . Poboljšanje metode dodavanjem aktivatora omogućilo je određivanje

koncentracija vanadijuma u opsegu od 15 ng/mL do 1.66  $\mu\text{g/mL}$ , pri čemu prva vrednost predstavlja donju granicu osetljivosti metode. Metoda nije pokazala dobru selektivnost, kako u odnosu ispitivanih jona i vanadijuma 1 : 1, tako ni u bilo kom drugom ispitivanom odnosu. Selektivnost se znatno poboljšala dodavanjem EDTA u reakcionu smešu, zbog njegove osobine da kompleksira ispitivane jone metala i onemogućiti njihov uticaj na reakciju. Dodavanjem EDTA vanadijum se može određivati u prisustvu jona  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$  bez većih odstupanja. Kod ostalih ispitivanih jona ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{WO}_4^{2-}$ ) nije dobijena uočljiva pravilnost njihovog uticaja na povećanje brzine reakcije.

## Literatura

2004. European Pharmacopoeia, 5th Edition.
- Filipović I., Lipanović S. 1987. *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga
- Ilić S., Salim A. 2009. Kinetička metoda za određivanje vanadijuma. *Petničke sveske*, 62: 299.
- Meyers R. A. 2008. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. New York: Wiley
- Perez-Bendito D., Silva M. 1988. *Kinetic methods in analytical chemistry*. New York: Wiley
- 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, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd
- Savić J., Savić M. 1990. *Osnovi analitičke hemije – klasične metode*. Sarajevo: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva
- Vogel A. I., Tatchell A. R., Furnis B. S., Hannaford A. J., Smith P. W. G. 1989. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th edition. Longman

---

Mihajlo Novaković and Marin Kuntić

## Study of the Activators Effect on the Kinetic Method for the Determination of Vanadium

In this paper the influence of activators on the kinetic method for determination of microquantities of Vanadium was investigated. This method is based on the catalytic effect of Vanadium(V) on the chemical reaction of oxidation of resorcinol by potassium bromate, on a temperature of  $(26 \pm 1)^\circ\text{C}$ . The rate of reaction is monitored spectrophotometrically by measuring the increase in absorbance of oxidation products at 455 nm during 15 minutes. Several activators were examined and it was determined that ascorbic acid is the optimal activator (Figure 1). It is also found (Figure 2) that its optimal concentration is 0.08  $\mu\text{g/mL}$ . For data analysis two different methods were applied. The first one is initial-rate method and the second one is fixed-concentration method. Vanadium is determined in concentration range from 15 ng/mL to 1.66  $\mu\text{g/mL}$ . The effect of different metal ions on the reaction was also investigated. The results show that the addition of a certain activator significantly increases the sensitivity of the method but decreases its selectivity. The selectivity is significantly increased by adding EDTA in the reaction mixture. 