

## Optimizacija kinetičke metode za određivanje mikrokoličina vanadijuma micelarnom katalizom

---

Ispitivan je uticaj surfaktanata kao aktivatora, na kinetičku metodu za određivanje mikrokoličina vanadijuma u cilju poboljšanja njene osetljivosti i preciznosti. Metoda se bazira se na reakciji oksidacije rezorcinola kalijum-bromatom, koju vanadijum katališe. Brzina reakcije praćena je spektrofotometrijski pri temperaturi  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Kao aktivatori korišćeni su: anjonski surfaktant natrijum(dodecil)-sulfat, SDS, katjonski surfaktant dodecil(trimetil)amonijum-hlorid, DTAC, i dva nejonska surfaktanta, Tween 20 i Tween 80. Kao najbolji aktivator pokazao se DTAC koncentracije 5 mM, koja je korišćena u daljem ispitivanju. Vanadijum je određivan u opsegu koncentracija od 15 ng/mL do 1.25 µg/mL. U cilju ispitivanja selektivnosti metode, ispitan je uticaj metalnih jona na brzinu reakcije, u različitim odnosima. Rezultati pokazuju da se dodavanjem DTAC-a mogu odrediti niske koncentracije vanadijuma, ali se pri određenim uslovima smanjuje selektivnost metode.

---

### Uvod

Vanadijum je element V grupe periodnog sistema elemenata. Može se naći u bojama, fosilnim gorivima, lakovima. Upotrebljava se kao katalizator u organskoj industriji. Jedinjenja vanadijuma su karakteristično obojena. Vanadijum se javlja u četiri različita oksidaciona stanja: +2, +3, +4 i +5. Jedinjenja sa nižim stepenom oksidacije jaka su redukciona sredstva. Pri većim koncen-

tracijama vanadijum je toksičan (Filipović i Lipanović 1987).

Površinski aktivne materije (tenzidi, surfaktanti) se sastoje iz organskih molekula koji se pri rastvaranju u vodi ne raspodeljuju ravnomerno po celoj zapremini rastvora, već se adsorbuju na granici faza. Adsorpcija molekula surfaktanata je praćena sniženjem površinskog napona. Kada surfaktant dostigne određenu koncentraciju formiraju se micelle. Micelle su čestice liofilnih koloida, a sačinjene su od velikog broja čestica okruženih slojem suprotno naelektrisanih jona ili molekula. Koncentracija surfaktanta pri kojoj počinje formiranje micela naziva se kritična micelarna koncentracija. Udruživanje molekula surfaktanata u micelle posledica je hemijske strukture njihovih molekula. Karakteristično za molekule surfaktanata je da imaju jedan deo koji je hidrofilan i drugi deo koji je hidrofoban (Čeković 1999). Na slici 1 prikazano je nastajanje micela.

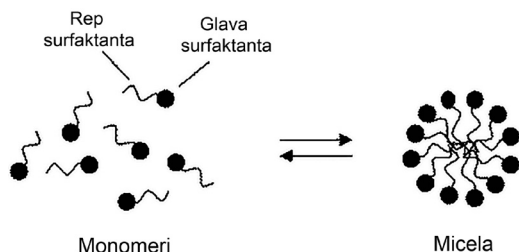
Često micelle mogu da ubrzaju katalizovanu reakciju i takav proces se naziva micelarna kataliza. Do promene brzine reakcije dolazi zahvaljujući velikom elektrostatičkom potencijalu koji micelle poseduju na svojoj površini i hidrofobnim silama. Micelle imaju sposobnost da organizuju reaktante u i/ili na svojoj površini i na taj način se povećava broj efikasnih sudara što dovodi do ubrzanja reakcije (Ahmad Malik *et al.* 2008).

Svaka hemijska reakcija se odvija određenom brzinom koja se menja sa vremenom dok ne dođe u stanje ravnoteže, i zbog toga se sastoji iz dva stadijuma: kinetičkog i ravnotežnog. Brzina hemijske reakcije predstavlja promenu koncentracije reaktanata ili produkata sa vremenom. Kod kinetičkih metoda analize merenja se rade u

---

*Katarina Postolović, Svilajnac, Hilendarska 2/9, 1997, učenica 2. razreda Poljoprivredno-veterinarske škole sa domom učenika „Svilajnac” u Svilajncu*

*MENTOR: Mihajlo Novaković, student III godine Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu*



Slika 1. Formiranje micela – hidrofilni delovi se nalaze u vodi dok su hidrofobni delovi potisnuti u unutrašnjost micela

Figure 1. Formation of micelles – hydrophilic parts turn to water and the hydrophobic parts are in inside the micelle

dinamičkim uslovima, gde se koncentracije reaktanata i produkata menjaju u funkciji vremena. Veliki broj kinetičkih metoda je baziran na katalitičkim reakcijama. Najčešće se poboljšavaju upotrebom aktivatora (Skoog *et al.* 1988).

Razvijene su razne kinetičke katalitičke metode za određivanje vanadijuma. Zasnivaju se na reakcijama specifične oksidacije organskih jedinjenja nekim od neorganskih reaktanata pri čemu nastaje neko specifično obojeno jedinjenje (Ensafti *et al.* 2008). Često se kao organska jedinjenja koriste fenoli, a kao oksidaciono sredstvo najčešće kalijum-bromat, ali se koriste i hlorati, jodati, vodonik-peroksid (Taylor i Staden 1994).

Cilj ovog rada je optimizacija kinetičke metode za određivanje mikrokoličina vanadijuma micelarnom katalizom kako bi se poboljšala osetljivost i preciznost metode. Ispitivan je uticaj različitih surfaktanata, kao aktivatora, i njihovih koncentracija na brzinu reakcije u kojoj je vanadijum katalizator. Ispitivana je i selektivnost ove metode prema metalnim jonima koji ometaju određivanje vanadijuma kinetičkom metodom.

## Materijal i metode

Kako bi se ispitao uticaj surfaktanata na brzinu, praćene su brzine neaktivirane i aktivirane reakcije za više različitih aktivatora. Razlika brzine aktivirane i neaktivirane reakcije predstavlja

meru aktivnosti surfaktanta. Korišćeni su anjonski, katjonski i nejonski surfaktanti. Kao anjonski surfaktant korišćen je SDS (natrijum-dodecilsulfat), kao katjonski DTAC (dodecil(trimetil)amonijum-hlorid), a kao nejonski korišćeni su Tween 20 i Tween 80. Koncentracija vanadijuma je pri tome bila konstantna, a varirane su koncentracije surfaktanata. Za svaki aktivator određena je optimalna koncentracija koja najviše ubrzava reakciju za datu koncentraciju vanadijuma. Brzina je određivana metodom tangensa. Nagib prave (tangens ugla  $\alpha$ ) koja prikazuje promenu apsorbance u funkciji vremena predstavlja brzinu reakcije i upravo je srazmeran koncentraciji ispitivane supstance.

Za konstruisanje krive zavisnosti brzine reakcije od koncentracije vanadijuma korišćen je optimalan aktivator optimalne koncentracije, a varirana je koncentracija vanadijuma. Ispitan je opseg koncentracija vanadijuma u opsegu od 15 ng/mL do 1.96  $\mu$ g/mL. Svaka tačka na graficima rezultat je srednje vrednosti za 4-5 merenja.

Reakciona smeša se sastojala iz 1.5 mL fosfatne kiseline, 0.5 mL rastvora kalijum-bromata, 0.5 mL rastvora rezorcinola, 0.25 mL rastvora aktivatora i 0.25 mL rastvora vanadijuma, za aktiviranu reakciju. Fosfatna kiselina je dodavana zbog održavanja kiselosti rastvora na pH vrednosti 1, jer je to optimalna pH vrednost pri određivanju vanadijuma kinetičkom metodom (Ilić i Salim 2009). Reakciona smeša neaktivirane reakcije je umesto aktivatora sadržala vodu. Slepu probu su, pri određivanju optimalnog aktivatora i njegove optimalne koncentracije, činile jednake zapremine fosfatne kiseline, rastvora kalijum-bromata i rezorcinola kao u neaktiviranoj i aktiviranoj reakciji i još 0.5 mL vode.

Pri variranju koncentracije vanadijuma, uz optimalne uslove, slepa proba je sadržala 1.5 mL fosfatne kiseline, 0.5 mL rastvora kalijum-bromata, 0.5 mL rastvora rezorcinola, 0.25 mL vode i 0.25 mL rastvora aktivatora. Za ispitivanje selektivnosti metode, umesto 0.25 mL rastvora vanadijuma, korišćeno je 0.125 mL vanadijuma i 0.125 mL rastvora metalnog jona, a slepa proba je bila ista kao pri variranju koncentracija vanadijuma.

Sva merenja su rađena na spektrofotometru Thermo Scientific Evolution 60 s. Merena je ap-

sorbancija na 455 nm na svakih 30 s u toku 15 m. Temperatura tokom merenja je bila konstantna i iznosila je  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ .

Ispitana je i selektivnost kinetičke metode prema jonima metala. Joni metala koji su bili ispitivani jesu:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{3+}$ . Ispitana su tri odnosa koncentracija i to tako da koncentracija jona metala prema vanadijumu bude 10 : 1, 1 : 1 i 1 : 10. Koncentracija vanadijuma pri određivanju selektivnosti metode iznosila je  $0.73 \mu\text{g/mL}$ .

U eksperimentu su korišćeni vodeni rastvori kalijum-bromata ( $\text{KBrO}_3$ , RDH) koncentracije 0.15 M, rezorcinola ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , Centrohem) koncentracije 0.21 M, fosfatne kiseline (Zorka Pharma) pH vrednosti 1 i amonijum-vanadata ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Kemika) koncentracije  $200 \mu\text{g/mL}$ . Kao aktivatori korišćeni su vodeni rastvori SDS-a, DTAC-a (Fluka), Tween-a 20 (Sigma Aldrich) i Tween-a 80 (Sigma Aldrich). Za određivanje selektivnosti metode korišćeni su vodeni rastvori sledećih soli:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Centrohem),  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (MP) i  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Zorka Šabac).

## Rezultati i diskusija

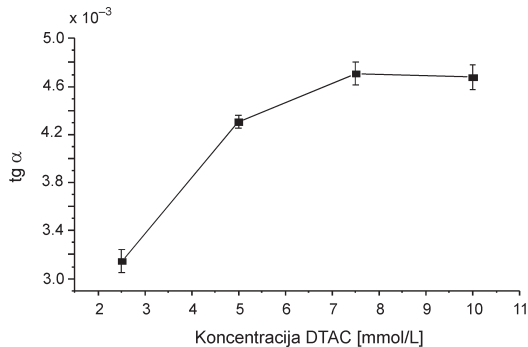
### Određivanje optimalne koncentracije surfaktanta

Kada je kao surfaktant korišćen SDS asorbancija je bila u minusu, a brzina reakcije sa aktivatorom je bila zanemarljivo veća u odnosu na neaktiviranu. Najverovatniji razlog za ovakvo ponašanje je prisustvo kiseline u reakcionoj smeši. U prisustvu kiseline dolazi do hidrolize anjonskih surfaktanata, a SDS je anjonski surfaktant.

Kada je kao aktivator korišćen DTAC primećena je promena brzine reakcije. U cilju određivanja optimalne koncentracije DTAC-a ispitane su sledeće koncentracije: 2.5, 5, 7.5 i 10 mM. Na slici 2 prikazana je zavisnost brzine reakcije od koncentracije DTAC-a.

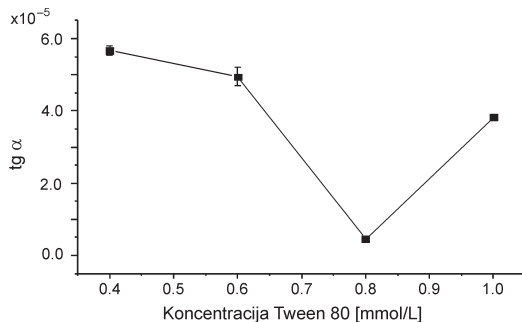
Zbog počinjene systemske greške, u daljem radu korišćen je 5 mM DTAC, iako to nije optimalna koncentracija ako se posmatra grafik.

Kada je kao aktivator dodat Tween 80 primećen je rast brzine reakcije. Koncentracije



Slika 2. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije DTAC-a

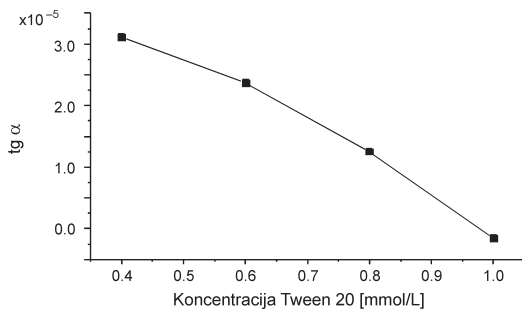
Figure 2. The effect of DTAC concentration on the reaction rate



Slika 3. Zavisnost brzine od koncentracije Tween 80

Figure 3. The effect of Tween 80 concentration on the reaction rate

Tween-a 80 koje su ispitivane bile su 0.4, 0.6, 0.8 i 1 mM. Na slici 3 prikazana je zavisnost brzine reakcije u odnosu na koncentraciju surfaktanta. Kao optimalna koncentracija uzeta je 0.4 mM, jer je u prisustvu Tween-a 80 pri ovoj koncentraciji brzina reakcije dostigla najveću vrednost. Sve koncentracije koje su ispitane su veće od kritične micelarne koncentracije. Razlog za opadanje brzine sa rastom koncentracije surfaktanta je najverovatnije veliki ugljovodonični lanac koji



Slika 4. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije Tween-a 20

Figure 4. The effect of Tween 20 concentration on the reaction rate

čini hidrofoban deo micela. Sa rastom koncentracije surfaktanta u rastvoru raste i hidrofoban deo micela i kataliza je slabija.

U prisustvu Tween-a 20 kao surfaktanta takođe je primećen rast brzine reakcije. Ispitane su sledeće koncentracije: 0.4, 0.6, 0.8 i 1 mM. Na slici 4 je prikazana zavisnost aktivnosti od koncentracije surfaktanta. Kao optimalna uzeta je koncentracija 0.4 mM.

## Određivanje optimalnog surfaktanta

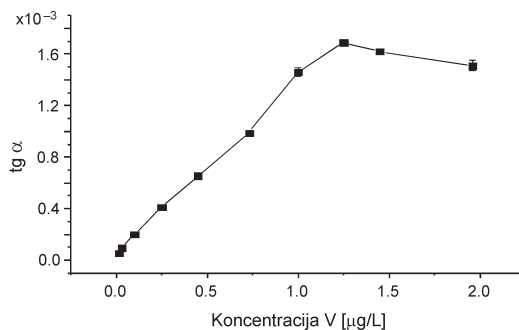
Praćena je brzina reakcije u cilju ispitivanja optimalnog aktivatora. Korišćene su optimalne koncentracije surfaktanata DTAC, Tween 80 i Tween 20, koje su prethodno određene. Brzina reakcije je najveća u prisustvu 5 mM DTAC. Razlog manje aktivnosti nejonskih surfaktanata je verovatno veličina molekula Tween 80 i Tween 20. Hidrofoban deo micela je sastavljen od velikog ugljovodoničnog lanca i vanadijum teže dolazi do kanala ulaska. U tabeli 1 prikazane su brzine reakcija za svaki aktivator. U daljem radu je korišćen DTAC koncentracije 5 mM.

Tabela 1. Zavisnost brzine reakcije od surfaktanta

Surfaktant	Brzina reakcije [mM/s]
DTAC	$1.25 \cdot 10^{-3}$
Tween 80	$6.87 \cdot 10^{-6}$
Tween 20	$1.42 \cdot 10^{-5}$

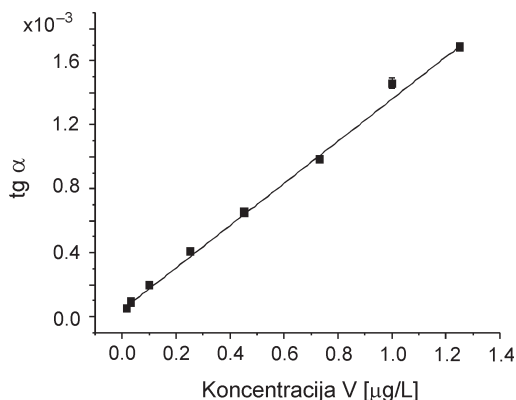
## Uticaj koncentracije vanadijuma

Za ispitivanje zavisnosti brzine reakcije od koncentracije vanadijuma korišćena je serija rastvora u opsegu koncentracija od 15 ng/mL do 1.25  $\mu\text{g/mL}$ : 15 ng/mL, 30 ng/mL, 100 ng/mL, 250 ng/mL, 450 ng/mL, 730 ng/mL, 1  $\mu\text{g/mL}$ , 1.25  $\mu\text{g/mL}$ , 1.45  $\mu\text{g/mL}$  i 1.96  $\mu\text{g/mL}$ . Kao aktivator dodavan je 5 mM DTAC, pošto u prisustvu ovog aktivatora brzina reakcije dostiže najveću vrednost. Brzina reakcije se smanjuje pri koncentracijama vanadijuma preko 1.25  $\mu\text{g/mL}$ .



Slika 5. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije vanadijuma

Figure 5. Slope dependence vs. vanadium concentrations



Slika 6. Kalibraciona kriva

Figure 6. Calibration curve

Verovatan uzrok padu brzine je višak vanadijuma u micelama, koji zatvara kanale ulaska u micelu drugim reaktantima. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije vanadijuma prikazana je na slici 5.

Na slici 6 prikazana je kalibraciona kriva za opseg koncentracija od 15 ng/mL do 1.25 µg/mL, konstruisana metodom tangensa. Dobijeni nagib iznosi  $(1.32 \pm 0.04) \times 10^{-3}$ , pri čemu koeficijent korelacije linearnog fita sa empirijskim vrednostima iznosi 0.99. Na slici 5 se vidi da poslednje dve tačke odstupaju od rastućeg trenda, stoga pri konstruisanju kalibracione prave one nisu uzete u obzir.

## Selektivnosti metode

Selektivnost metode je ispitana praćenjem uticaja prisustva metala na brzinu reakcije. U tabeli 2 prikazan je odnos promene u brzini do koje je došlo zbog uticaja stranog jona i brzine reakcije katalizovane vanadijumom. Razlika brzine reakcije sa stranim jonom i bez stranog jona predstavlja promenu u brzini. Odstupanje je izraženo u procentima. Ispitana je selektivnost metode pri odnosu koncentracija metalnog jona i vanadijuma 10:1, 1:1 i 1:10.

Na osnovu rezultata iz tabele 2 može se zaključiti da su najmanja odstupanja u odnosu koncentracija metala i vanadijuma 1:1. Takođe se iz tabele vidi da odnos metala prema vanadijumu 1:10 najviše ometa određivanje vanadijuma ovom metodom. Zanimljivo je uticaj jona bakra i kobalta pri jednakom odnosu koncentracija sa vanadijumom. Vanadijum se može odrediti u prisustvu jona mangana i kobalta ako je odnos koncentracija metala i vanadijuma 10 : 1 i 1 : 1, kao i hroma i bakra ako je odnos koncentracija

1 : 1. Odstupanja nisu velika i moguće je da su posledica greške u pravljenju rastvora, jer su rastvori bili jako niske koncentracije i male zapremine. Najmanje odstupanje pokazuje jon kobalta, a najveće jon gvožđa. Najveće odstupanje u prisustvu jona gvožđa je verovatno posledica hidrolize i formiranja koloidnog gvožđe(III)-hidroksida koje onemogućava spektrofotometrijsko merenje.

## Zaključak

Od ispitivanih surfaktanata: SDS, DTAC, Tween 20 i Tween 80, koji su korišćeni za optimizaciju kinetičke metode za određivanje vanadijuma, najpovoljniji uticaj na brzinu reakcije ispoljio je DTAC, budući da je pomoću njega postignut najveći rast brzine. Optimalna koncentracija ovog surfaktanta iznosi 5 mM. Korišćenjem DTAC-a kao aktivatora omogućeno je određivanje koncentracija vanadijuma u opsegu 15 ng/mL–1.25 µg/mL. Pri koncentracijama vanadijuma preko 1.25 µg/mL brzina reakcije počinje da opada.

Ovako modifikovana metoda pokazala je zadovoljavajuću selektivnost prema jonima drugih metala kada je odnos koncentracija metala i vanadijuma bio ujednačen. Najmanje odstupanje pokazala je brzina reakcije sa kobaltom kao stranim elementom i to pri odnosima ovog metala i vanadijuma 10 : 1 i 1 : 10, a vanadijum se u prisustvu kobalta može određivati i u odnosu 1 : 1. Najveće odstupanje zabeleženo je kada je odnos koncentracija metalâ i vanadijuma bio 1 : 10. Uz gvožđe kao strani jon zapaženo je najveće odstupanje, verovatno zbog formiranja gvožđe(III)-hidroksida.

Tabela 2. Selektivnost određivanja vanadijuma u prisustvu stranog jona, izražena u procentima

Ispitivani jon	Odnos metal : vanadijum		
	10 : 1	1 : 1	1 : 10
Cr <sup>3+</sup>	11.5	-5.4	27.6
Fe <sup>3+</sup>	12.3	8.8	26.3
Co <sup>2+</sup>	6.6	-3.0	14.9
Cu <sup>2+</sup>	9.1	0.4	19.2
Mn <sup>2+</sup>	6.7	5.2	20.9

Predlog za dalje istraživanje je ispitivanje uticaja EDTA pri određivanju selektivnosti metode, jer bi EDTA kompleksirao metale i možda bi došlo do poboljšanja selektivnosti metode.

**Zahvalnost.** Zahvaljujem se mentoru Mihajlu Novakoviću na konstruktivnim predlozima i ideji za projekat, saradnicima Filipu Opinčalu, Ivanu Terziću i Danici Despotović na podršci i savetima oko realizacije eksperimenta, kao i na sugestijama i velikoj pomoći tokom pisanja rada.

## Literatura

Ahmad Malik M., Nabi F., Khan Z. 2008. Micellar Catalysis on the Redox Reaction of Ascorbic Acid-Vanadium(V) System. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **29**: 1396.

Čeković Ž. 1999. *Hemijska čitanka*. Beograd: Zavod za udžbenike i nastavna sredstva

Esnaifi A. A., Amini M. K., Mazloun M. 2008. Spectrophotometric Reaction Rate Method for the Determination of Trace Amounts of Vanadium(V) by its Catalytic Effect on the Oxidation of Nile Blue with Bromate. *Analytical Letters*, **32**: 1927.

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

Ilić S., Salim A. 2009. Kinetička metoda za određivanje vanadjuma. *Petničke sveske*, **62**: 299.

Skoog D., West D., Holler J., Crouch S. 1988. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Belmont: Brooks/Cole

Taylor M. J. C, Van Staden J. F. 1994. Spectrophotometric Determination of

Vanadium(IV) and Vanadium(V) in Each Other's Presence. *Analyst*, **119**: 1263.

---

*Katarina Postolović*

## Study of the Micellar Catalysis Effect on the Kinetic Method for the Determination of Vanadium

In this paper the influence of surfactants as activators on the kinetic method for determination of microquantities of Vanadium was investigated. Kinetic method for determination of Vanadium is based on the catalytic effect of Vanadium on the chemical reaction of oxidation of resorcinol by potassium bromate. The rate of reaction is monitored spectrophotometrically by measuring the increase in absorbance at 455 nm on a temperature of  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Absorbance is measured during 15 minutes. The influence of kationic, anionic and nonionic surfactants was examined. It was determined that DTAC is the optimal activator. Optimal concentration of this surfactant was 5 mM. For data analysis initial-rate method was applied. Vanadium is determined in a concentration range from 15 ng/mL to 1.25  $\mu\text{g/mL}$  (Figure 6). The effect of different metal on the reaction was also investigated. In same concentration as vanadium,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  did not show any significant influence on the rate. Determination of vanadium is possible in the presence of  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  in concentrations 10 times larger than vanadium. In concentrations 10 times lower than vanadium determination is uncertain. Also, accurate determination is disabled in the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  ion. ☹