

Kinetička metoda za određivanje dazometa zasnovana na njegovom katalitičkom dejstvu na jod-azidnu reakciju

Razvijena je kinetička metoda za određivanje mikrokoličina pesticida dazometa zasnovana na katalitičkom dejstvu dazometa na jod-azidnu reakciju. Reakcija je praćena spektrofotometrijski, a brzina je određena metodom tangensa. Optimalna pH vrednost za određivanje dazometa iznosi 3. Operativna koncentracija natrijum-azida iznosi 8 mM, joda 0.150 mM, a kalijum-jodida 0.833 mM. Dazomet je određivan u opsegu koncentracija od 50 ng/mL do 1.2 µg/mL sa maksimalnim odstupanjem od 3.1%. Pokazano je da je reakcija prvog reda u odnosu na dazomet i natrijum-azid, dok u odnosu na jod i kalijum-jodid parcijalni red reakcije iznosi 0.69 i 0.67.

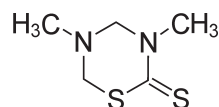
Uvod

Dazomet pripada grupi pesticida i sadrži dvovalentni sumpor (slika 1). U poljoprivredi se koristi kao fungicid, herbicid i nematocid za tretiranje voća i povrća, široko se primenjuje u industriji pri proizvodnji papira, specijalnih metalnih proizvoda, motora, aviona, a koristi se i u vulkanizaciji guma (Sismanoglu *et al.* 2003).

Dazomet pripada ditiokarbamatima (Crnogorac i Schwack 2009). Ditiokarbamati i njihovi metaboliti su toksični i sumnja se da su kancerogeni i mutageni; stoga su razvijene brojne metode za njihovo određivanje u životnim namirnicama i spoljašnjoj sredini (Kazos *et al.* 2007). Često korišćene hromatografske metode su jonoizmenjivačka hromatografija, HPLC, GC

metode sa različitim vrstom detektora (Szolar 2007). Kod ovih metoda, međutim, priprema uzoraka traje dugo i skupe su.

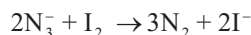
Kinetičke metode pripadaju analitičkim metodama koje se odlikuju velikom selektivnošću i preciznošću. Zasnivaju se na praćenju brzine reakcije i faktora koji na nju utiču. Najveći broj kinetičkih metoda se bazira na katalizovanim reakcijama. Katalitičkim kinetičkim metodama mogu se odrediti niske koncentracije katalizatora, koji imaju katalitički uticaj na brzinu reakcije (Skoog *et al.* 1988).



Slika 1. Hemijska struktura dazometa

Figure 1. Dazomet structure

Jod-azidna reakcija predstavlja reakciju oksidacije azida jodom. Ova reakcija, katalizovana jedinjenjima koja sadrže sumpor, često se koristi za određivanje neorganskih anjona, tiolamino kiselina, ditiokarbamata, tiosulfata, tiouree, tiofosfornih jedinjenja. U kvantitativne svrhe reakcija se prati fotometrijskim merenjem promene koncentracije joda (Lunar *et al.* 1993):



Kada se doda mala količina bilo kog jedinjenja koje sadrži dvovalentni sumpor u rastvor koji sadrži elementarni jod i azid, dolazi do redukcije joda do jodida i oslobađanja azota (Strickland *et al.* 1960).

Katarina Postolović (1997), *Svilajnac, Hilendarska 2/9, učenica 3. godine Poljoprivredno-veterinarske škole sa domom učenika „Svilajnac”*

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

Razvijene su brojne kinetičke metode za određivanje katalizatora koji sadrži dvovalentni sumpor praćenjem brzine jod-azidne reakcije. Jod sa jodidom gradi I_3^- , kompleks žute boje, zbog čega se reakcija može pratiti spektrofotometrijski. Spektrofotometrija je brza i jeftina metoda, koja se odlikuje velikom preciznošću i selektivnošću. Stoga ima smisla pretpostavka da se kinetička metoda koja se zasniva na merenju brzine jod-azidne reakcije, koju dazomet katalizuje, može koristiti za određivanje mikrokoličina dazometa kao modela pesticida sa dvovalentnim sumporom.

Cilj ovog rada je razvijanje kinetičke metode za određivanje koncentracije dazometa praćenjem brzine jod-azidne reakcije, koju dazomet katalizuje, i ispitivanje uticaja različitih pH vrednosti, koncentracije azida, joda i kalijum-jodida na brzinu reakcije. Određen je parcijalni red reakcije u odnosu na sve reaktante radi određivanja mehanizma reakcije.

Materijal i metode

Kako je cilj ovog rada razvijanje kinetičke metode praćenjem brzine jod-azidne reakcije, brzina reakcije je merena spektrofotometrijski jer je praćeno obezbojavanje kompleksa trijodida. Najpre je snimanjem elektronskog spektra trijodidnog anjona (kompleksa joda i kalijum-jodida) utvrđen položaj apsorpcionog maksimuma (288 nm), koji je korišćen u daljem radu. Mereno je opadanje apsorpcije na svakih 13 sekundi tokom 15 minuta pri konstantnoj temperaturi (24 ± 1)°C na 288 nm. Reakciona smeša je, pri merenju brzine katalizovane reakcije, sadržala 1.5 mL fosfatne kiseline, 0.5 mL azida, 0.5 mL joda i 0.5 mL dazometa. U nekatalizovanoj reakciji dodavana je jednaka zapremina vode umesto dazometa. Pošto je posmatrano obezbojavanje joda, slepa proba je sadržala vodu umesto rastvora joda.

Ispitan je uticaj različitih pH vrednosti, koncentracija natrijum-azida, joda i kalijum-jodida sa ciljem određivanja optimalnih uslova. Određena je optimalna pH vrednost, pri kojoj je razlika između brzina katalizovane i nekatalizovane (mera aktivnosti katalizatora) reakcije najveća. Za postizanje različitih pH vrednosti korišćena je fosfatna kiselina. Koncentracija joda je iznosila

$1.5 \cdot 10^{-4}$ M, azida 0.006 M i dazometa 900 ng/mL. Pri ispitivanju uticaja koncentracija reaktanata određene su operativne koncentracije, pri kojima je brzina reakcije bila moguća za spektrofotometrijsko praćenje.

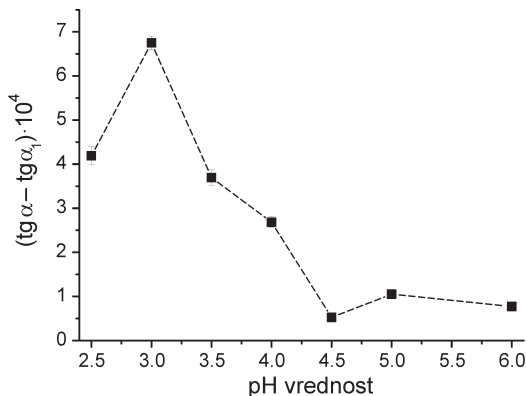
Za obradu podataka dobijenih spektrofotometrijskim praćenjem kinetike reakcije korišćena je metoda početnih brzina, tj. metoda tangensa. Posmatrana je promena apsorbancije u funkciji vremena i određena je brzina reakcije koja predstavlja promenu koncentracije reaktanta ili produkata s vremenom. Određen je i parcijalni red reakcije (zavisnosti logaritma brzine reakcije od logaritma koncentracije reaktanta) u odnosu na svaki reaktant (jod, kalijum-jodid, natrijum-azid i dazomet). Red reakcije određen je kao suma svih parcijalnih redova.

U eksperimentu su korišćeni rastvori dazometa (Basamid Granulat, 97%), natrijum-azida (Kemika), joda (Kemika), skroba (Merck alkaloid), kalijum-jodida (Centrohem), fosfatne kiseline i natrijum-tiosulfata. Rastvor joda je pripremljen sa kalijum-jodidom zbog održavanja koncentracije jodida konstantnom i sprečavanja sublimacije joda. Rastvori joda su standardizovani natrijum-tiosulfatom uz skrob kao indikator. Za merenje je korišćen spektrofotometar Thermo Scientific Evolution 60 s. Korišćene su kvarcne kivete optičkog puta 10 mm.

Rezultati i diskusija

Određivanje optimalne pH vrednosti. Pri ispitivanju zavisnosti brzine reakcije od pH vrednosti reakcione smeše, pH vrednost je varirana na sledeći način: 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 i 6.0. Na slici 2 prikazana je zavisnost promene brzine katalizovane reakcije u odnosu na brzinu nekatalizovane od pH vrednosti.

Kao što se vidi na slici 2, aktivnost, tj. razlika u brzini katalizovane ($tg\alpha$) i nekatalizovane reakcije ($tg\alpha_1$), najveća je pri pH vrednosti 3.0. Jedno od mogućih objašnjenja za dobijeni rezultat je da brzina nastajanja kompleksa trijodida, koji obrazuju jod i kalijum-jodid, raste sa povećanjem kiselosti. Sa smanjenjem pH vrednosti ispod 3.0 ($pH = 2.5$) dolazi do smanjenja aktivnosti, što se može objasniti nastajanjem nestabilne hidrazinske kiseline (HN_3), usled čega dolazi do smanjenja koncentracije azidnog anjona i sma-



Slika 2. Zavisnost razlike brzine katalizovane ($\text{tg } \alpha$) i nekatalizovane ($\text{tg } \alpha_1$) reakcije od pH vrednosti

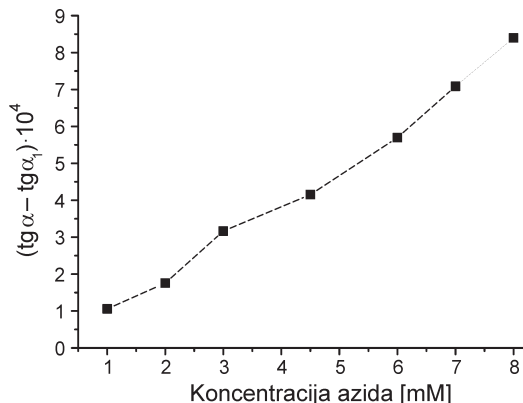
Figure 2. Difference between slopes of catalyzed ($\text{tg } \alpha$) and uncatalyzed reaction ($\text{tg } \alpha_1$) dependence vs. pH value

njenja brzine reakcije (Dahl *et al.* 1965). Druga mogućnost je da se dazomet na $\text{pH} = 3$ razlaže na produkte koji dodatno povećavaju katalizu. Proizvod razgradnje dazometa je metil-izotiocijanat (Primo *et al.* 2003), a sporedni proizvod je ugljen-disulfid (Ullah 2011). Kako oba proizvoda u svojoj strukturi sadrže dvovalentni sumpor, moguće je da oni dodatno pospešuju katalizu. U daljem radu je korišćena pH vrednost 3.0.

Optimalne koncentracije natrijum-azida.

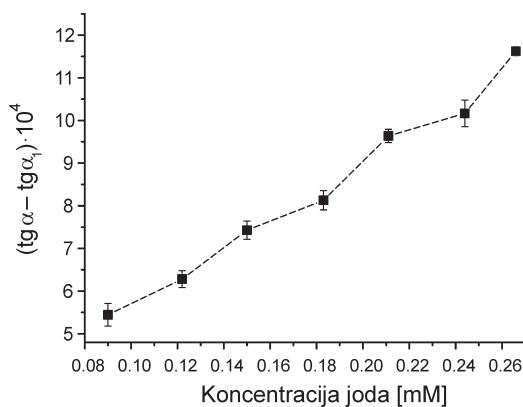
Koncentracije azida koje su ispitivane su 1.0, 2.0, 3.0, 4.5, 6.0, 7.0 i 8.0 mM. Brzinu reakcije pri koncentraciji azida iznad 8.0 mM nije bilo moguće meriti spektrofotometrijski, jer je reakcija imala veliku brzinu za uslove merenja. Na slici 3 prikazana je zavisnost razlike brzine katalizovane i nekatalizovane reakcije od koncentracije azida. Uočljiv je linearni trend zavisnosti brzine od koncentracije azida. Kako se ne uočava nagla promena u brzini, u daljem radu je korišćena koncentracija od 8.0 mM azida, uz koju se brzina na odgovarajući način može pratiti tokom 15 minuta.

Određivanje koncentracije joda. Ispitane su sledeće koncentracije joda: 0.090, 0.122, 0.150, 0.183, 0.211, 0.244 i 0.266 mM. I kod određivanja optimalne koncentracije joda uo-



Slika 3. Zavisnost razlike brzine katalizovane ($\text{tg } \alpha$) i nekatalizovane ($\text{tg } \alpha_1$) reakcije od koncentracije azida

Figure 3. Difference between slopes of catalyzed ($\text{tg } \alpha$) and uncatalyzed reaction ($\text{tg } \alpha_1$) vs. sodium-azide concentration



Slika 4. Zavisnost razlike brzine katalizovane ($\text{tg } \alpha$) i nekatalizovane ($\text{tg } \alpha_1$) reakcije od koncentracije joda

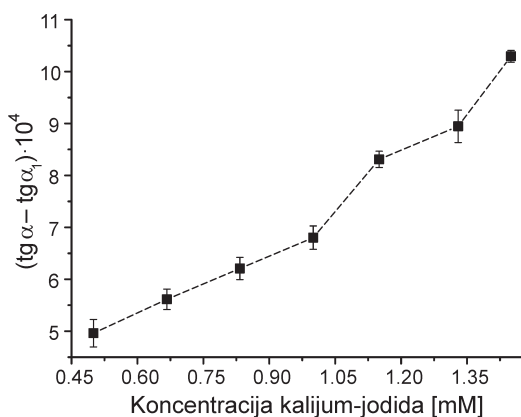
Figure 4. Difference between slopes of catalyzed ($\text{tg } \alpha$) and uncatalyzed reaction ($\text{tg } \alpha_1$) vs. iodine concentration

čava se da je zavisnost brzine od koncentracije linearna. Pri nižim koncentracijama joda od 0.090 mM reakcija ima malu promenu u apsorbciji, dok je pri koncentracijama većim od 0.266 mM reakcija brza i apsorbcija visoka, pa se ne može precizno pratiti spektrofotometrijski.

Na slici 4 prikazana je zavisnost razlike brzine katalizovane i nekatalizovane reakcije u odnosu na koncentraciju joda. Kao optimalna koncentracija joda odabrana je 0.150 mM, koja je i korišćena u daljem radu, zato što je pri toj koncentraciji apsorbancija bila u opsegu od 0.2 do 0.8, dok je pri većim koncentracijama izlazila iz tog opsega i uzrokovala grešku instrumenta. Takođe, pri ovoj koncentraciji pad apsorbancije je bio među najvećima, u povoljnom opsegu, a brzina reakcije je bila odgovarajuća za spektrofotometrijsko merenje u vremenskom intervalu od 15 minuta.

Uticaj koncentracija kalijum-jodida. Pri variranju koncentracija joda istovremeno je varirana i koncentracija kalijum-jodida jer je rastvor joda bio napravljen zajedno sa kalijum-jodidom. Ispitane su sledeće koncentracije kalijum-jodida: 0.500, 0.667, 0.833, 1.000, 1.150, 1.330 i 1.450 mM. Na slici 5 je prikazana zavisnost aktivnosti reakcije od koncentracije kalijum-jodida. U daljem radu korišćena je koncentracija kalijum-jodida od 0.833 mM, a odnos joda i kalijum-jodida nije variran.

Pri variranju koncentracija reaktanata nisu dobijene optimalne koncentracije. Ispitan je različit odnos koncentracija azida, joda i dazometa kako bi se dobila zadovoljavajuća pro-

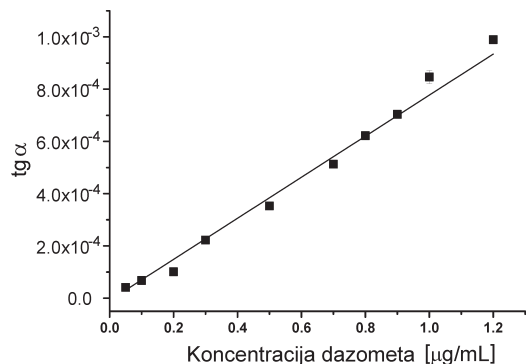


Slika 5. Zavisnost razlike brzine katalizovane ($tg\alpha$) i nekatalizovane ($tg\alpha_1$) reakcije od koncentracije kalijum-jodida

Figure 5. Difference between slopes of catalyzed ($tg\alpha$) and uncatalyzed reaction ($tg\alpha_1$) vs. potassium-iodide concentration

mena apsorbancije i kako bi se apsorbancija nalazila u opsegu 0.2–0.8. Pri ispitivanjima sa visokim koncentracijama azida i jako niskim koncentracijama dazometa promena apsorbancije nije bila zadovoljavajuća. Kako se pratilo obezbojavanje kompleksa trijodida, koncentracija joda nije mogla biti visoka jer je apsorbancija izlazila iz potrebnog opsega. Bilo je moguće smanjiti apsorbanciju dodatkom veće koncentracije dazometa, ali bi tada brzina reakcije bila velika i nemoguća za praćenje tokom 15 minuta. Kako je cilj bio određivanje niskih koncentracija dazometa, a da bi se pri visokim koncentracijama joda koristile veće koncentracije dazometa, radilo se sa nižim koncentracijama joda. Iz svega navedenog se može pretpostaviti da sama postavka eksperimenta nije bila dobra. Prikazani su samo odnosi koncentracija reaktanata pri kojima su ispunjena oba kriterijuma (promena apsorbancije i opseg apsorbancije). Zato se ova kinetička metoda može koristiti samo u ovim opsezima koncentracija reaktanata.

Zavisnost brzine reakcije od koncentracije dazometa. Za ispitivanje su korišćeni rastvori dazometa različitih koncentracija u opsegu 50 ng/mL–1.2 μ g/mL. Napravljena je serija rastvora sledećih koncentracija: 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70, 0.80, 0.90, 1.00 i 1.20 μ g/mL. Korišćene su operativne koncentracije reaktanata i optimalna pH vrednost, pri uslovima koji su prethodno određeni. Na slici 6 prikazana je kalibraciona prava koja pokazuje zavisnost razlike brzine katalizovane i nekatalizovane re-



Slika 6. Kalibraciona prava

Figure 6. Calibration curve

akcije od koncentracije dazometa. Koeficijent korelacije ove kalibracione prave iznosi 0.994. Jednačina dobijene kalibracione prave iznosi

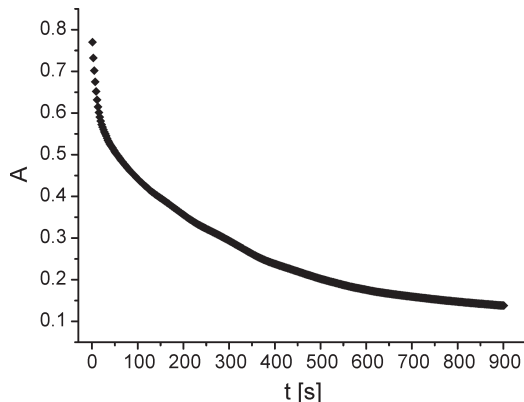
$$y = (7.85 \cdot 10^{-4} \pm 1.9 \cdot 10^{-5})x - (8.4 \pm 8.6) \cdot 10^{-6}.$$

Najniža određena koncentracija je 50 ng/mL sa odstupanjem od 2.5%, a najviša 1.20 µg/mL sa odstupanjem od 1.4%. Najveće odstupanje zabeleženo je pri određivanju koncentracije 0.10 µg/mL i iznosi 3.1%.

Red reakcije. Na osnovu dobijenih podataka o brzini reakcije izračunati su parcijalni redovi reakcije u odnosu na natrijum-azid, jod i dazomet. Dobijeni rezultati pokazuju da je reakcija prvog reda u odnosu na dazomet ($k = 1.03 \pm 0.05$) i natrijum-azid ($k = 0.99 \pm 0.04$). U odnosu na jod i kalijum-jodid parcijalni red iznosi 0.69 ± 0.04 , odnosno 0.67 ± 0.07 . Parcijalni red reakcije je dobijen iz zavisnosti logaritma $\text{tg}\alpha$ od logaritma koncentracije reaktanata. Koeficijent pravca prave koja pokazuje ovu zavisnost predstavlja parcijalni red reakcije u odnosu na reaktante.

Mehanizam reakcije. Na osnovu dobijenih operativnih koncentracija reaktanata, uzimajući pritom u obzir nagli pad apsorbancije, moguće je pretpostaviti mehanizam reakcije. Naime, u toku svih merenja zapaža se veći pad apsorbancije u toku prvih 50 sekundi, kao što se vidi na slici 7. Pri merenju sa ove slike korišćeni su isti uslovi kao pri variranju dazometa, a koncentracija dazometa je bila 900 ng/mL. Ova koncentracija je odabrana zato što je odstupanje pri njenom određivanju bilo najmanje. Promena apsorbancije je praćena na svake 2 sekunde.

Tokom eksperimenta apsorbancija je praćena na svakih 13 sekundi i prvi nagli pad apsorbancije nije mogao biti korišćen za određivanje brzine reakcije. Brzina reakcije je određivana na osnovu drugog pada. Prvi nagli pad apsorbancije se može povezati i sa dobijanjem operativnih koncentracija reaktanata. Na slikama 3, 4 i 5 može se videti da brzina linearno raste sa porastom koncentracija reaktanata, pa je moguće da bi apsorbancija bila sve veća sa još većim porastom koncentracija. Na osnovu slike 7 može se primetiti da je apsorbancija visoka na samom početku reakcije i da brzo opada. Zato se može pretpostaviti da je i ovakav pad apsorbancije uzrok za dobijanje operativnih koncentracija reaktanata i linearne zavisnosti brzine od koncen-

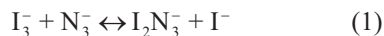


Slika 7. Zavisnost apsorbancije od vremena pri koncentraciji dazometa 900 ng/mL

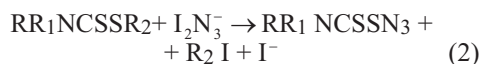
Figure 7. Absorbance dependence vs. time (dazomet concentration 900 ng/mL)

tracije reaktanata prilikom određivanja optimalnih koncentracija reaktanata. U tu svrhu bilo bi potrebno uraditi dodatno istraživanje da bi se ispratio nagli pad apsorbancije na početku reakcije i utvrdilo da li je on povezan sa uticajem koncentracija reaktanata na brzinu reakcije.

Jedna mogućnost za nagli pad apsorbancije u prvih 50 sekundi je da se odvijaju dve reakcije, od kojih je prva značajno brža (Lunar *et al.* 1993). U prvoj reakciji stvara se kompleks trijodida i azida (1), a potom sumpor indukuje drugu, jod-azidnu reakciju. Trijodid je prethodno formiran između joda i kalijum-jodida i na osnovu apsorpcionog maksimuma spektra dobijenog kompleksa praćena je reakcija. Kako u toj reakciji nastaje kompleks između trijodida i azida, pretpostavka je da se smanjuje intenzitet boje trijodida i da upravo ta pojava uzrokuje veliki pad apsorbancije u toku 50 sekundi.



Kako dobijeni rezultati pokazuju da je reakcija prvog reda u odnosu na dazomet i azid, i da brzina zavisi od koncentracije joda i jodida, može se pretpostaviti da se u ovom slučaju gradi međusobni kompleks između dazometa i trijodida i azida (2):



Druga mogućnost za nagli pad apsorbancije je da se u prvoj reakciji sumpor iz dazometa oksiduje u neko više oksidaciono stanje i da potom oksidovani sumpor indukuje reakciju. Takođe, postoji mogućnost razgradnje dazometa. U ovom slučaju bilo bi potrebno ispitati uticaj metil-izotiocijanata i ugljen-disulfida na reakciju kako bi se utvrdila mogućnost razlaganja dazometa na ove proizvode, koji dodatno poboljšavaju katalizu i ubrzavaju reakciju.

Ukoliko ima smisla ova mogućnost (da se dazomet razlaže na metil-izotiocijanat (Primo *et al.* 2003) i ugljen-disulfid (Ullah 2011)), pretpostavka je da se takođe gradi i kompleks između tiocijanata i ugljen-disulfida sa trijodidom i azidom. U ranijim istraživanjima je pokazano da ugljen-disulfid gradi najpre kompleks sa azidnim anjonom, a potom dobijeni intermedijer gradi kompleks sa jodom (Hofman-Bang *et al.* 1949). Pošto je u našem slučaju reakcija prvog reda u odnosu na azid i dazomet (koji se delom razlaže na ugljen-disulfid), a red reakcije u odnosu na jod iznosi 0.69, moguće je da najpre dolazi do formiranja kompleksa između ugljen-disulfida i azida, a nakon toga dolazi do obrazovanja kompleksa sa jodom.

Zaključak

Određeni su optimalni uslovi za razvijanje nove kinetičke metode za određivanje dazometa koja se zasniva na njegovom katalitičkom dejstvu na jod-azidnu reakciju. Najpovoljnija pH vrednost za određivanje dazometa je 3 jer je pri toj pH vrednosti zabeležen najveći rast brzine katalizovane reakcije u odnosu na nekatalizovanu. Određene su operativne koncentracije joda i natrijum-azida kao reaktanata i one iznose 0.15 mM za jod i 8.00 mM za azid. Koncentracija kalijum-jodida koja je korišćena iznosi 0.833 mM. Uz optimalnu pH vrednost i operativne koncentracije reaktanata moguće je određivanje dazometa u opsegu 50 ng/mL–1.2 µg/mL i kalibraciona prava je konstruisana u ovom opsegu koncentracija. Određen je i parcijalni red reakcije u odnosu na sve reaktante i iznosi 0.99 za azid, 0.69 za jod, 0.67 za kalijum-jodid i 1.03 za dazomet. Na osnovu dobijenih rezultata predloženo je mogući mehanizam reakcije, koji se zasniva na datim rezultatima, pri čemu se pretpo-

stavlja da se odvijaju dve reakcije, od kojih je jedna brža.

Predlozi za dalje istraživanje su: optimizacija metode upotrebom različitih aktivatora, ispitivanje različitih odnosa koncentracija joda i kalijum-jodida, određivanje selektivnosti ove metode praćenjem uticaja različitih pesticida koji u sebi i sadrže i ne sadrže sumpor, pri različitim odnosima drugih pesticida i dazometa, utvrđivanje ispravnosti predloženih mehanizama reakcije.

Zahvalnost. Zahvaljujem se mentoru Mihajlu Novakoviću na ideji za projekat, svim savetima, sugestijama i predlozima, saradnicima Iliji Bobincu i Stefanu Simiću na pomoći oko realizacije eksperimentalnog dela projekta, kao i Ivanu Terziću i Danici Despotović na velikoj pomoći oko pisanja rada i tumačenja rezultata.

Literatura

- Crnogorac G., Schwack W. 2009. Residue analysis of dithiocarbamate fungicides. *Trends in Analytical Chemistry*, **28** (1): 40.
- Dahl W., Pardue H. 1965. Kinetics of Cystine Catalysis on the Iodine-Azide Reaction. *Analytical Chemistry*, **37**: 1382.
- Hofman-Bang N., Szybalski W. 1949. The Iodine-Azide Reaction. The Catalytic Effect of Carbon Disulphide. *Acta Chemica Scandinavica*, **3**: 1418.
- Kazos A. E., Stalikas D. C., Nanos G. C., Konidari N. C. 2007. Determination of dithiocarbamate fungicide propineb and its main metabolite propylenethiourea in airborne samples. *Chemosphere*, **68**: 2104.
- Lunar M. L., Rubio S., Pérez-Benedito D. 1993. Hexadecylpyridinium chloride micelles for the kinetic determination of sulphur-containing compounds by their induction of the iodine-azide reaction. *Analytica Chimica Acta*, **286**: 233.
- Primo P., Gamliel A., Austerweil M., Steiner B., Beniches M., Peretz-Alon I., Katan J. 2003. Accelerated degradation of metam-sodium and dazomet in soil: characterization and

consequences for pathogen control. *Crop Protection*, **22**: 635.

Sismanoglu T., Ercag A., Pura S., Ercag E. 2003. Kinetics and isotherms of dazomet adsorption on natural adsorbents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **15** (5): 669.

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

Strickland R. D., Mack P. A., Childs W. A. 1960. Determination of Cystine by Its Catalytic Effect on the Iodine-Azide Reaction. *Analytical Chemistry*, **32**: 430.

Szolar O. H. J. 2007. Environmental and pharmaceutical analysis of dithiocarbamates. *Analytica Chimica Acta*, **582**: 191.

Ullah S. 2011. Biocides in papermaking chemistry. Master's thesis. University of Jyväskylä, Department of Chemistry, Surfontie 9B, FI-40500 Jyväskylä, Finland

Katarina Postolović

A Kinetic Method for the Determination of Dazomet by its Catalytic Effect on the Iodine-Azide Reaction

In this study a sensitive kinetic method for the determination of the pesticide dazomet is developed. This method is based on the catalytic effect of dazomet on the reaction of oxidation of azide by iodine, known as the iodine-azide reaction. The optimal pH value in the reaction was determined. It was found that the optimal pH is at pH 3 (Figure 2). Subsequently, the influence of the concentration of the reactants on the reaction rate was examined. The reaction was monitored using a spectrophotometer, by measuring the decrease in the absorbance of consumed iodine on 288 nm. The initial-rate method was applied for data analysis. The effects of different concentrations of sodium-azide, iodine and potassium-iodide on the reaction rate were examined in order to optimize reaction conditions. It was concluded, based on Figures 3, 4 and 5, that the operative concentration of sodium-azide is 8 mM, iodine 0.15 mM and potassium iodide 0.833 mM. A calibration curve was constructed at the optimal pH value and operative concentrations of sodium-azide, iodine and potassium-iodide. Dazomet is determined in a concentration range from 50 ng/mL to 1.2 µg/mL, with a standard deviation 2.51% and 1.45%, respectively (Figure 6). In addition, orders of reaction were calculated with respect to all reactants. The reaction was a first order reaction with respect to dazomet (Figure 10) and sodium-azide (Figure 7). The orders of reaction with respect to iodine and to potassium-iodide were calculated and they were 0.69 and 0.67 (Figures 8 and 9). The possible mechanism of reaction is suggested. 