

## Kinetička metoda za određivanje srebra(I) na bazi njegovog katalitičkog dejstva na reakciju oksidacije tartrazina

---

Ispitivana je mogućnost razvijanja nove kinetičke metode za kvantitativno određivanje srebra(I). Metoda se zasniva na reakciji oksidacije tartrazina amonijum-persulfatom u prisustvu srebra(I) kao katalizatora u acetatnom puferu na temperaturi od  $24.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ . Brzina reakcije praćena je spektrofotometrijski, pri čemu je brzina određivana metodom tangensa. Optimalna pH vrednost acetatnog pufera iznosi 4.0, optimalna koncentracija amonijum-persulfata iznosi  $9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ , optimalna koncentracija tartrazina  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . Granica osetljivosti metode iznosi 0.535 ppm srebra(I). Ispitana je i selektivnost reakcije, pri čemu je određen uticaj  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{VO}_3^+$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  i  $\text{Zn}^{2+}$  jona na reakciju.

---

### Uvod

Kinetičke metode su analitičke metode zasnovane na praćenju brzine hemijske reakcije i faktora koji na nju utiču. Na brzinu reakcije utiču mnogi faktori, kao što je temperatura i pritisak reakcione smeše, koncentracija reaktanata, priroda rastvarača, jonska sila rastvora, prisustvo katalizatora, aktivatora ili inhibitora u reakcionoj smeši. Katalitičkim metodama se kvantitativno određuju tragovi metala koji imaju katalitički uticaj na brzinu reakcije (Perez-Bendito i Silva 1988).

Katalitičke kinetičke metode su najčešće bazirane na najmanje tri reaktanta, i to indikator re-

akcije (ponso 4R, rezorcinol, mangan, hidrohion), izazivač reakcije (vodonič-peroksid, kalijum-bromat, kalijum-persulfat, kalijum-hlorat) i katalizator (bakar(II), vanadijum(V), srebro(I), vanadijum(V)) koji određujemo (Grahovac *et al.* 2002, Pešić i Drakulović 2005, Ilić i Salim 2009, Novaković 2012).

Za određivanje brzine korišćena je metoda tangensa. Praćena je promena apsorbance reakcione smeše sa vremenom. 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 koeficijenti pravca koriste se za određivanje optimalnih uslova reakcije i za konstrukciju kalibracione prave (Perez-Bendito i Silva 1988).

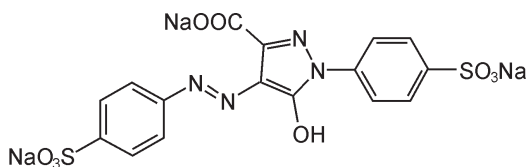
Postoji veliki broj metoda za kvantitativno određivanje srebra(I), ali one mogu biti neprecizne i neosetljive (titracije) ili skupe (fluorimetrija i polarimetrija). Spektrofotometrija je jeftina i brza metoda koja se odlikuje velikom selektivnošću i preciznošću.

U ovom radu je praćena reakcija oksidacije tartrazina amonijum-persulfatom uz srebro(I) kao katalizator. Prilikom reakcije oksidacije tartrazina, on se degradira, pa obojenost rastvora opada, što omogućava praćenje reakcije spektrofotometrijski. Srebro(I) ubrzava ovu reakciju, a različite koncentracije srebra(I) omogućavaju različitu brzinu reakcije. Optimalni uslovi su određeni variranjem parametara reakcije: koncentracije tartrazina, koncentracije oksidacionog sredstva, pH vrednosti. Za dalju analizu korišćene su one vrednosti parametara pri kojima je brzina reakcije najveća, što je omogućilo katalizu pri nižim koncentracijama srebra(I). Ispitana je mogućnost primene ove reakcije u novoj kinetičkoj metodi za određivanje srebra, kao i njena

---

Ognjen Stamenković (1998), Leskovac, Đure Salaja 33/18, učenik 2. razreda Gimnazije Leskovac

MENTOR: Miloš Pešić, Istraživačka stanica Petnica



Slika 1. Strukturna formula tartrazina

Figure 1. Structural formula of tartrazine

selektivnost. Selektivnost je predstavljena kao greška metode u prisustvu stranih jona ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{VO}_3^+$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ ).

## Eksperiment

U eksperimentu su korišćeni vodeni rastvori tartrazina (Etol Celje, slika 1),  $\text{AgNO}_3$  (Zorka Šabac),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (Centrohém).

Za pufer su korišćeni  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Zorka Šabac),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (Zorka Pharma). Za podešavanje pH vrednosti korišćena je  $\text{HNO}_3$  (Centrohém).

Za selektivnost su korišćeni vodeni rastvori  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (Kemika),  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  (Zorka Šabac),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$  (Kemika),  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Kemika),  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck),  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  (Zorka Šabac),  $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  (Kemika),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (BDH),  $\text{PbNO}_3$  (Hizip),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  (Carlo Erba),  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (Zorka Šabac).

Reakcije su praćene spektrofotometrijski (Thermo Scientific Evolution 60S UV-Vis Spektrofotometer) na temperaturi od  $24.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ . Brzina reakcije praćena je na talasnoj dužini od 426 nm, na kojoj rastvor tartrazina ima maksimalnu apsorpciju. Apsorbanca je merena u vremenskim intervalima od 10 s u staklenim kivetama optičkog puta od 10 mm. Optimalne koncentracije i kalibraciona kriva su određene preko zavisnosti brzine reakcije od koncentracije odgovarajućih reagenasa. Brzina reakcije je određivana metodom tangensa.

**Određivanje optimalne koncentracije tartrazina.** Testirane koncentracije su  $6 \cdot 10^{-5}$ ,

$7 \cdot 10^{-5}$ ,  $8 \cdot 10^{-5}$ ,  $8.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $9 \cdot 10^{-5}$ ,  $9.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. Dok je varirana koncentracija tartrazina, merenja su vršena u 0.01 mol/dm<sup>3</sup> acetatnom puferu na pH 4.95, u prisustvu  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  koncentracije  $1 \times 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> i  $\text{AgNO}_3$  koncentracije  $1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>.

**Određivanje optimalne koncentracije oksidacionog sredstva.** Testirane koncentracije su  $6 \cdot 10^{-3}$ ,  $7 \cdot 10^{-3}$ ,  $8 \cdot 10^{-3}$ ,  $8.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $9 \cdot 10^{-3}$  i  $9.5 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>. Koncentracija  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  varirana je pri optimalnoj koncentraciji tartrazina u 0.01 mol/dm<sup>3</sup> acetatnom puferu na pH 4.95 i pri  $\text{AgNO}_3$  koncentracije  $1 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>.

**Određivanje optimalne pH vrednosti.** Napravljena je serija od pet 0.01 mol/dm<sup>3</sup> acetatnih pufera sa pH vrednostima od 3.50, 3.75, 4.00, 4.50 i 5.00. Vrednosti pH su podešavane 0.1 mol/dm<sup>3</sup> azotnom kiselinom. Vrednost pH je varirana pri optimalnoj koncentraciji tartrazina, sa optimalnom koncentracijom  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  i sa  $\text{AgNO}_3$  koncentracije  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>.

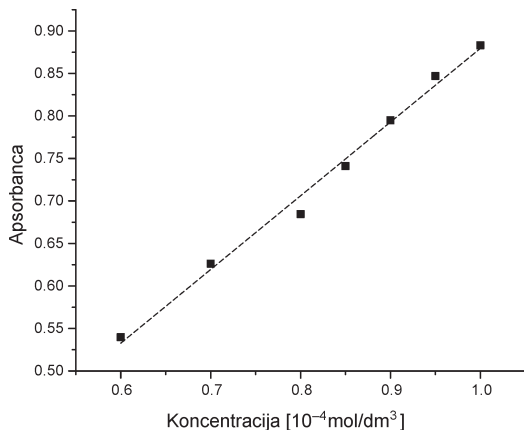
Kalibraciona prava je konstruisana kao zavisnost brzine reakcije od koncentracije srebra. Opseg koncentracije srebra za kalibracionu krivu je bio od 0.535 do 5.35 ppm. Merenja su vršena pod optimalnim uslovima.

Određivanje selektivnosti je vršeno pod optimalnim uslovima (optimalne koncentracije reaktanata i optimalna pH vrednost) i sa koncentracijom srebra  $2 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>. Ispitivane su promene u brzini i tačnost metode u srebro : metal odnosima 1 : 1 i 1 : 10.

## Rezultati i diskusija

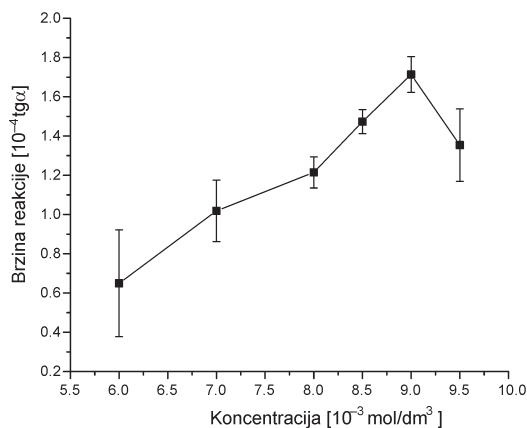
**Određivanje optimalne koncentracije tartrazina.** Tokom ispitivanja zavisnosti brzine od koncentracije tartrazina, primećeno je da koncentracija tartrazina nije imala znatan uticaj na brzinu reakcije i da su reakcije sa nižim koncentracijama znatno brže stizale do ravnotežnog stanja. Za optimalnu vrednost tartrazina uzeta je ona koncentracija koja je davala vrednost početne apsorbanca u opsegu od 0 do 1 kako bi se lakše određivala brzina reakcije i bila dovoljno visoka da bi promena apsorbanca bila što linearnija tokom 20 minuta trajanja reakcije.

Na grafiku zavisnosti apsorbanca od koncentracije tartrazina nakon 45 sekundi (slika 2) može se videti da je pri koncentraciji od  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>



Slika 2. Zavisnost apsorbance od koncentracije tartrazina nakon 45 s od početka reakcije

Figure 2. Absorbance dependence vs. tartrazine concentration 45 s after the start of the reaction



Slika 3. Zavisnost brzine reakcije ( $tg\alpha$ ) od koncentracije oksidacionog sredstva

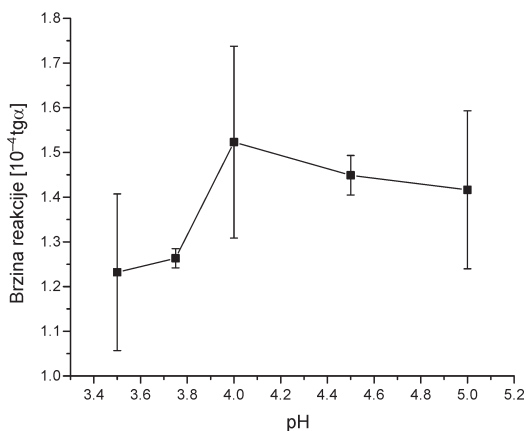
Figure 3. Reaction rate ( $tg\alpha$ ) dependence vs. oxidizing agent concentrations

tartrazina očitavana najveća apsorbanca. Ova koncentracija je odabrana za optimalnu i korišćena u daljem radu.

**Određivanje optimalne koncentracije oksidacionog sredstva.** Optimalna koncentracija amonijum-persulfata je utvrđena na osnovu zavi-

snosti brzine reakcije od koncentracije tog oksidacionog sredstva.

Sa slike 3 može se uočiti da je brzina reakcije najveća pri koncentraciji amonijum-persulfata od  $9.00 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, pa je ova koncentracija odabrana za optimalnu i korišćena u daljem toku rada.



Slika 4. Zavisnost brzine reakcije ( $tg\alpha$ ) od pH vrednosti

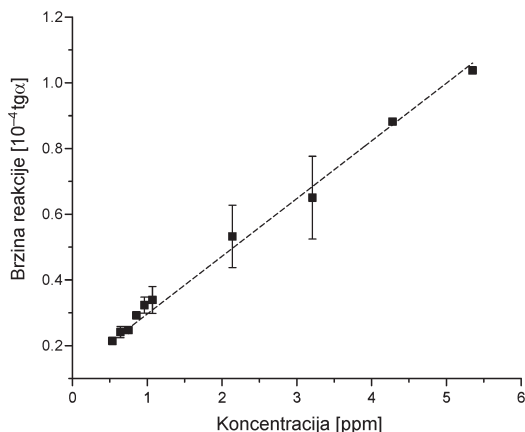
Figure 4. Reaction rate ( $tg\alpha$ ) dependence vs. pH values

**Određivanje optimalne pH vrednosti.** Sa slike 4 može se uočiti da je brzina reakcije najveća pri pH vrednosti 4.00, pa je ova pH uzeta za optimalnu i korišćena u daljem radu.

**Konstrukcija kalibracione prave.** Ispitivanjem zavisnosti brzine reakcije od koncentracije srebra(I) dobijena je kalibraciona prava. Za konstrukciju kalibracione prave korišćena je metoda tangensa. Sve tačke sa grafika (slika 5) predstavljaju srednju vrednost rezultata dobijenih iz 3-4 merenja. Koeficijent korelacije linearnog fita iznosi 0.994. Koncentracija srebra(I) se računa po formuli:

$$C(\text{ppm}) = (5.92 \pm 0.15) \cdot 10^4 \cdot tg\alpha - (0.84 \pm 0.02).$$

**Selektivnost.** Selektivnost metode ispitivana je praćenjem uticaja prisustva različitih metala na brzinu reakcije. Odstupanja su predstavljena



Slika 5. Kalibraciona prava – zavisnost brzine reakcije ( $\text{tg}\alpha$ ) od koncentracije srebra(I)

Figure 5. The Calibration curve – reaction rate ( $\text{tg}\alpha$ ) dependence vs.  $\text{Ag(I)}$  concentrations

kao odnos brzine reakcije uz prisustvo stranog jona i brzine reakcije bez prisustva stranog jona (tabela 1, odstupanja u procentima sa predznakom minus predstavljaju povećanje brzine reakcije u odnosu na onu bez prisustva stranog jona, dok pozitivna odstupanja predstavljaju smanjenje brzine).

Tabela 1. Selektivnost metode

Jon	Odstupanje u procentima za $c(\text{Ag})/c(\text{strani jon})$	
	1 : 1	10 : 1
$\text{Cr}^{3+}$	27.53	8.44
$\text{Cu}^{2+}$	19.78	-3.02
$\text{Fe}^{2+}$	-107.94	0.55
$\text{La}^{3+}$	-18.73	-0.27
$\text{Mo}^{6+}$	-35.12	4.88
$\text{Pb}^{2+}$	63.22	1.41
$\text{VO}_3^+$	30.62	10.34
$\text{WO}_4^{2-}$	2.04	-
$\text{Zn}^{2+}$	15.94	10.37
$\text{Mn}^{2+}$	53.12	-53.56
$\text{Ni}^{2+}$	-52.25	44.36

Dobijeni rezultati pokazuju da prisustvo ispitanih stranih jona ne utiče značajno na tačnost

metode pri koncentracijama do deset puta manjim od koncentracije srebra. Ovo nije slučaj sa  $\text{WO}_4^{2-}$  jonom, koji ne utiče na tačnost pri jednakim koncentracijama kao srebro. Ispitivanje je pokazalo da prisustvo  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  jona znatno utiče na tačnost metode (pri svim testiranim odnosima).

## Zaključak

Prema dobijenim rezultatima reakcija oksidacije tartrazina amonijum-persulfatom u acetatnom puferu sa srebrom(I) kao katalizatorom može se primeniti u kinetičkoj metodi za kvantitativno određivanje srebra(I). Dobijenim optimalnim vrednostima za koncentraciju tartrazina od  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, koncentraciju oksidacionog sredstva od  $9.00 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> i pH vrednosti 4 može se odrediti koncentracija srebra(I) u opsegu od 0.535 do 5.35 ppm, gde prva vrednost predstavlja donju granicu osetljivosti metode. Metoda je pokazala zadovoljavajuću selektivnost u slučaju kada je strani jon ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{VO}_3^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) u deset puta manjoj koncentraciji od srebra, osim u slučaju kada je strani jon  $\text{WO}_4^{2-}$ , kada je metoda pokazala dobru selektivnost pri jednakim koncentracijama srebra(I) i stranog jona. U slučaju kada su strani joni bili  $\text{Mn}^{2+}$  ili  $\text{Ni}^{2+}$ , metoda nije bila selektivna ni u jednom proveravanom odnosu, te se srebro(I) ne može određivati u prisustvu ovih jona.

## Literatura

Grahovac Z. M., Mitić S. S., Pecev E. T. 2002. Kinetic determination of ultramicro amounts of  $\text{Cu(II)}$  ion in solution. Original scientific paper. University of Niš, Višegradska 33, 18000 Niš

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

Novaković M. 2012. Kinetička metoda za određivanje srebra(I). *Petničke sveske*, 70: 304.

Perez-Bendito D., Silva M. 1988. *Kinetic methods in analytical chemistry*. Chichester: Ellis Horwood

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

---

*Ognjen Stamenković*

## Kinetic Method for Silver(I) Ion Determination based on its Catalytic Effect on Tartrazine Oxidation

The possibility of the development of a new kinetic method for quantitative determination of Ag(I) was examined throughout this research. This method is based on a reaction of oxidation of tartrazine by ammonium persulphate using silver(I) as a catalyst in an acetic buffer at a temperature of  $24.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ . The reaction rate of this reaction was monitored spectrophotometrically and the tangent method was used for optimal condition and calibration curve determination. The optimal conditions for the reaction to occur were determined so that the reaction rate was the fastest. The results show that the optimal pH for the acetic buffer is 4.00, the optimal concentration of ammonium persulphate is  $9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  and the optimal concentration for tartrazine is  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . Using these optimal conditions, the calibration curve was obtained, showing the reaction rate dependence vs. Ag(I) concentrations. The range of the calibration in terms of the concentration of Ag(I) curve is from 0.535 to 5.35 ppm. The selectivity of the method was examined, and the effect of most of the foreign ions was negligible up to the ratio of 1:10 in favor of the Ag(I) ion, but in presence of  $\text{Mn}^{2+}$  or  $\text{Ni}^{2+}$  ions the method showed high inaccuracy. 