

Kinetička metoda za određivanje nanokoličina kobalta i mikokoličina oksalata zasnovana na katalizi i inhibiciji reakcije oksidacije rezorcinola vodonik-peroksidom

Razvijena je kinetička metoda za određivanje nanokoličina kobalta zasnovana na njegovom katalitičkom dejstvu na reakciju oksidacije rezorcinola vodonik-peroksidom i kinetička metoda za određivanje oksalata bazirana na inhibiciji kobaltom katalizovane reakcije. Brzine reakcija su praćene spektrofotometrijski i određivane metodom tangensa. Optimalna pH vrednost na kojoj je praćena brzina reakcije oksidacije rezorcinola iznosila je 10.0, dok je optimalna koncentracija rezorcinola iznosila 0.17 M, u opsegu ispitivanih koncentracija od 0.01 do 0.83 M. Optimalna koncentracija vodonik-peroksida iznosila je 0.13 M u opsegu ispitivanih koncentracija od $1.67 \cdot 10^{-2}$ do 0.33 M. Utvrđena je greška metode za određivanje kobalta na realnom uzorku od 3.7%. Korišćene koncentracije kobalta prilikom izrade kalibracione prave bile su u opsegu od $1.67 \cdot 10^{-8}$ do $1.33 \cdot 10^{-6}$ M, dok su koncentracije oksalata bile u opsegu od $2.33 \cdot 10^{-4}$ do $1.67 \cdot 10^{-5}$ M. Ispitivana je selektivnost metode za određivanje kobalta na jone Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} i VO^{3+} , dok je selektivnost metode za određivanje oksalata ispitivana nitritima, sulfitima, citratima, fosfatima i tartaratima. Metoda za određivanje kobalta pokazuje najveću selektivnost na Mn^{2+} (-25%), a najmanju na Ni^{2+} (200%), dok metoda za određivanje oksalata pokazuje najveću selektivnost na sulfite (30%), a najmanju na citrate (60%). Parcijalni red reakcije u odnosu na rezorcinol i vodonik-peroksid iznosio je 0.6 i -3.3, a u odnosu na kobalt i oksalate 0.3 i -0.6.

Uvod

Kinetičke metode su analitičke metode zasnovane na praćenju brzine hemijske reakcije zavisnosti od faktora koji na nju utiču. Na brzinu reakcije mogu uticati temperatura, pritisak reakcione smeše, koncentracija reaktanata, priroda rastvarača, prisustvo katalizatora, aktivatora ili inhibitora u reakcionoj smeši, kao i niz drugih faktora. Katalitičkim metodama se kvantitativno određuju tragovi metala i drugih supstanci koji imaju katalitički ili inhibitorski uticaj na reakciju (Perez-Bendito i Silva 1988). Aktivnost katalizatora predstavlja najveću razliku između brzina katalizovane i nekatalizovane reakcije. Koeficijent jednačine prave dobijene kao zavisnost logaritamskih funkcija brzina reakcija i koncentracija reaktanata predstavlja parcijalni red reakcije (Espenson 1995).

Kobalt ne pripada naročito rasprostranjenim elementima. U Zemljinoj kori je maseni udeo kobalta oko $1 \cdot 10^{-3}\%$, a uglavnom se javlja u obliku arsenida i sulfida kao kobaltit i smaltit. Međutim kobaltne rude retko se gde nalaze samostalno, već se obično rude kobalta nalaze zajedno sa rudama bakra i nikla. Kobalt se dobija kao sporedni proizvod prilikom prerade bakra. Nalazišta kobalta ima u Maroku, Ontariju i Kongu, pri čemu je njegovo određivanje i dobijanje veoma složen proces, koji zahteva različite operacije (Filipović i Lipanović 1988). Kobalt je katalizator brojnih hemijskih reakcija i neophodan sastavni element

Miona Tomić (2000), Leskovac, Janka Veselinovića 5, učenica 2. razreda Gimnazije Leskovac u Leskovcu

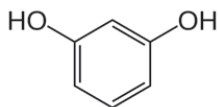
Mentori:

Katarina Postolović, student hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Kragujevcu

Miloš Selaković, student Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

nekih enzima. Potrebna količina kobalta u ljudskom organizmu iznosi $1.6 \cdot 10^{-6}\%$ ukupne telesne mase (Small *et al.* 1998).

Oksalat je dianjon formule $C_2O_4^{2-}$. Oksalati su zastupljeni u biljkama, u kojima nastaju nepotpunom oksidacijom ugljenih hidrata (Clayden *et al.* 2001)



Slika 1. Struktura rezorcinola

Figure 1. Resorcinol structure

Rezorcinol (slika 1) je organsko jedinjenje, fenol koji sadrži dve hidroksilne grupe vezane za benzenov prsten u meta-položaju. Pošto je apsorpcioni maksimum rezorcinola u vidljivom delu spektra (455 nm), moguće je spektrofotometrijski pratiti brzinu reakcije njegove oksidacije.

Cilj ovog rada je razvijanje nove kinetičke metode za određivanje kobalta praćenjem brzine reakcije oksidacije rezorcinola vodonik-peroksidom, u prisustvu kobalta i određivanje oksalata zasnovano na njihovom inhibitorском dejstvu na kobaltom katalizovanu reakciju.

Materijal i metode

Brzina reakcije je merena spektrofotometrijski (korišćeni spektrofotometar Thermo-Scientific Evolution 60S), praćenjem promene apsorbanace rezorcinola pri njegovoj oksidaciji tokom vremena. Utvrđen je apsorpcioni maksimum rezorcinola (455 nm), koji je korišćen u daljem istraživanju. Reakcija je praćena tokom 8 minuta u intervalima od 15 sekundi, pri konstantnoj temperaturi od $(23 \pm 1)^\circ C$ na talasnoj dužini 455 nm. Korišćene su plastične kivete optičkog puta 10 mm. Smeša katalizovane reakcije sadržala je 1 mL boratnog pufera, 0.5 mL vode, 0.5 mL rastvora vodonik-peroksida, 0.5 mL rastvora rezorcinola i 0.5 mL rastvora kobalta. U nekatalizovanu reakciju dodavana je jednaka zapremina vode umesto rastvora kobalta. Slepа probа sadržala je 1 mL pufera, 0.5 mL vodonik-

-peroksida i 1.5 mL vode. Šmeša inhibirane reakcije sadržala je 1 mL pufera, 0.5 mL rastvora oksalata, 0.5 mL rastvora kobalta, 0.5 mL peroksida i istu zapreminu rezorcinola.

Korišćene su sledeće hemikalije: kobalt-(II)-hlorid heksahidrat (Centrohem), borna kiselina (Centrohem), rezorcinol (Kemika), vodonik-peroksida (Centrohem, 30%), natrijum-oksalat (Kemika), skrob (Herch), natrijum-tiosulfat (Zdravlje Leskovac), kalijum-jodid (Lachner), natrijum-nitrit (Kemika), kalijum-hidrogenfosfat (Centrohen), natrijum-citrat (Merck alkaloid), kalijum natrijum-tartarat (Centrohem), natrijum-metabisulfit (Kemika), amonijum-metavanadat (Kemika), a kao realni uzorak kobalta korišćen je preparat za pčele (UNIVERZAL M-BEE PLUS, Šabac).

Rastvor vodonik-peroksida standardizovan je titracijom natrijum-tiosulfata uz skrob kao indikator, kao i koncentracija rastvora kobalta korišćenjem kompleksona III, uz eriohrom crno T kao indikator. Rastvor oksalata standardizovan je rastvorom kalijum-permanganata.

Ispitivan je uticaj pH vrednosti, koncentracija rezorcinola i vodonik-peroksida na brzinu reakcije oksidacije sa ciljem određivanja optimalnih uslova. Pri ispitivanju zavisnosti brzine reakcije od pH vrednosti reakcione smeše korišćene su pH vrednosti: 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0, 11.5 i 12.0.

Za postizanje različitih pH vrednosti sredine odigravanja reakcije oksidacije korišćeni su boratni puferi sledećih pH: 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0, 11.5 i 12.0. Operativne koncentracije reaktanata i katalizatora iznosile su 0.083 M za rezorcinol, 0.037 M za vodonik-peroksid i $1.67 \cdot 10^{-6}$ M za kobalt.

Prilikom ispitivanja optimalne koncentracije rezorcinola korišćene su sledeće koncentracije: 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.07, 0.08, 0.10, 0.13, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67 i 0.83 M. Da bi se odredila optimalna koncentracija vodonik-peroksida, varirane su sledeće njegove koncentracije: $1.67 \cdot 10^{-2}$, $3.33 \cdot 10^{-2}$, $6.67 \cdot 10^{-2}$, $8.33 \cdot 10^{-2}$, $1.33 \cdot 10^{-1}$, $1.67 \cdot 10^{-1}$, $2.33 \cdot 10^{-1}$, $2.67 \cdot 10^{-1}$ i $3.33 \cdot 10^{-1}$ M.

Osetljivost metode na kobalt ispitivana je variranjem koncentracije kobalta. Prilikom formiranja kalibracione prave su korišćeni rastvori kobalta koncentracija: $1.67 \cdot 10^{-8}$, $8.33 \cdot 10^{-8}$,

$3.33 \cdot 10^{-7}$, $5 \cdot 10^{-7}$, $6.67 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $1.17 \cdot 10^{-6}$ i $1.33 \cdot 10^{-6}$ M. Selektivnost metode je određivana ispitivanjem uticaja jona vanadijuma, mangana, bakra, nikla, hroma i gvožđa. Određivan je uticaj stranog jona na reakciju pri jednakim koncentracijama kobalta i stranog jona i pri koncentraciji kobalta deset puta većoj od koncentracije stranog jona. Reakciona smeša sadržala je 0.25 mL rastvora kobalta i istu zapreminu rastvora stranog jona, tako da je koncentracija i jona kobalta i stranog jona iznosila $1 \cdot 10^{-6}$ kada je odnos 1:1. Ostale korišćene zapremine bile su iste kao i u prethodnim eksperimentima.

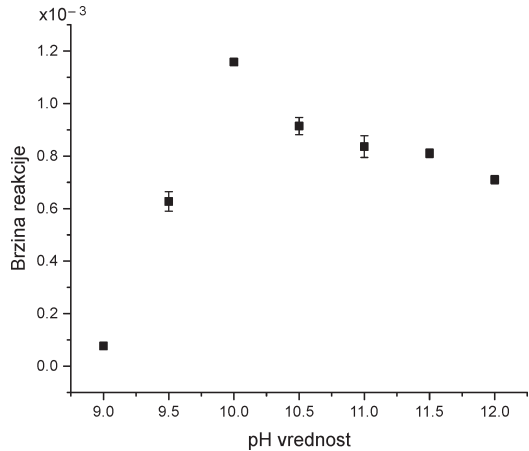
Prilikom ispitivanja uticaja oksalata na brzinu reakcije korišćeni su rastvor rezorcinola koncentracije 0.17 M, rastvor peroksida koncentracije $1.33 \cdot 10^{-1}$ M, rastvor kobalta koncentracije $1.67 \cdot 10^{-7}$ M i boratni pufer pH vrednosti 10.0. Za pravljenje kalibracione prave korišćeni su rastvori oksalata koncentracija: $2.33 \cdot 10^{-4}$, $1.67 \cdot 10^{-4}$, $1.33 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $6.67 \cdot 10^{-5}$, $3.33 \cdot 10^{-5}$ i $1.67 \cdot 10^{-5}$ M.

Selektivnost metode na oksalate određivana je upoređivanjem brzina reakcije inhibirane samo oksalatnim jonom i reakcije u prisustvu tartarata, citrata, nitrita, sulfita i fosfata. Korišćen je odnos koncentracija oksalata i stranog jona 1:1. Reakciona smeša sadržala je 250 mL rastvora oksalata i istu zapreminu rastvora stranog jona, pri čemu je koncentracija i stranih jona i jona oksalata u kiveti iznosila $6.67 \cdot 10^{-5}$ M.

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 razlika brzina kobaltom katalizovane i nekatalizovane reakcije koje predstavljaju promenu koncentracije reaktanata ili proizvoda s vremenom. Korišćeno je polinomialno fitovanje.

Rezultati i diskusija

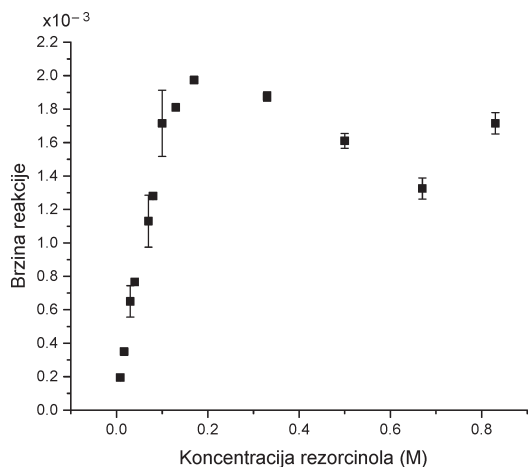
Određivanje optimalne pH vrednosti. Praćenjem promena razlike brzina katalizovane i nekatalizovane reakcije u zavisnosti od pH vrednosti, uočena je najveća razlika na pH vrednosti od 10 (slika 2), te je pH vrednost 10.0 korišćena u nastavku rada.



Slika 2. Zavisnost brzine reakcije od pH vrednosti reakcione smeše

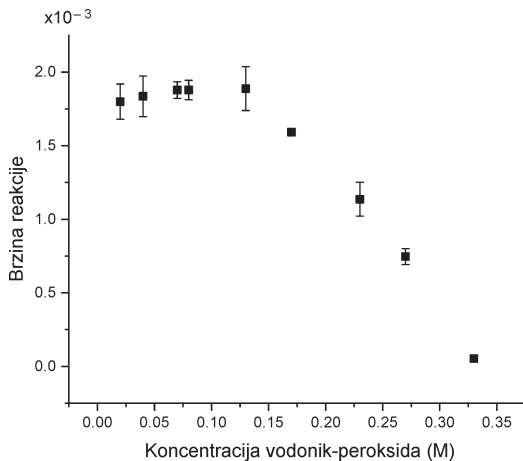
Figure 2. Reaction rate dependence on pH values

Određivanje optimalne koncentracije rezorcinola. Na osnovu dobijenih rezultata pretpostavlja se da se na koncentracijama rezorcinola višim od 0.17 M menja mehanizam reakcije, pa brzina opada, dok je optimalna koncentracija rezorcinola 0.17 M (slika 3). Određen je parcijalni red reakcije rezorcinola 0.57.



Slika 3. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije rezorcinola

Figure 3. Reaction rate dependence on resorcinol concentration



Slika 4. Zavisnost brzine reakcije od koncentracije vodonik-peroksida

Figure 4. Reaction rate dependance on hydrogen-peroxide concentration

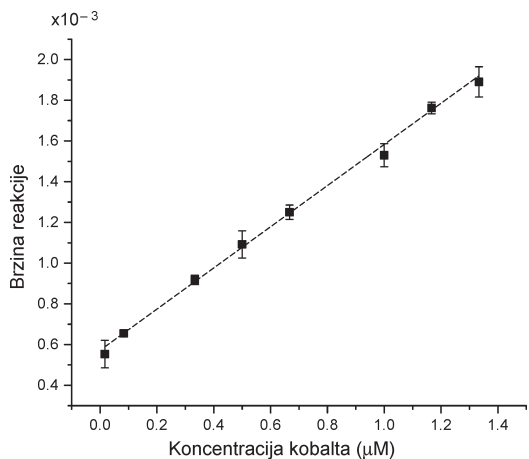
Određivanje optimalne koncentracije vodonik-peroksida. Utvrđeno je da brzina reakcije malo varira pri koncentracijama vodonik-peroksida manjim od $1.33 \cdot 10^{-1}$ M, dok pri većim koncentracijama brzina reakcije opada (slika 4). Pretpostavljeno je da se pojavljuje plato pri koncentracijama manjim od $1.33 \cdot 10^{-1}$ M, pa je ona izabrana za dalji rad. Parcijalni red reakcije u odnosu na vodonik-peroksid iznosio je -3.27.

Zavisnost brzine reakcije od koncentracije kobalta. U opsegu ovih koncentracija kalibraciona prava je pokazivala linearnost, dok je pri korišćenju većih koncentracija kobalta dolazilo do zakrivljenja. Dobijena je jednačina prave,

$$y = (167 \pm 3.5)x + (6.00 \pm 0.16) \cdot 10^{-4},$$

koja je kasnije korišćena za izračunavanje greške određivanja kobalta u realnom uzorku (slika 5). Koeficijent koleracije linearnog fita iznosi 0.997 ($p < 0.001$). U jednačini prave y predstavlja brzinu reakcije koju je potrebno jednačinom izračunati, dok x predstavlja zadatu koncentraciju, koja je promenljiva.

Realni uzorak. Kako bi se ustanovila greška metode na realnom uzorku pripremljen je rastvor kobalta poznate koncentracije $6.00 \cdot 10^{-6}$ M (korišćen je preparat za pčele, deklarisan kon-



Slika 5. Kalibracioni dijagram za kobalt

Figure 5. Calibration diagram for cobalt

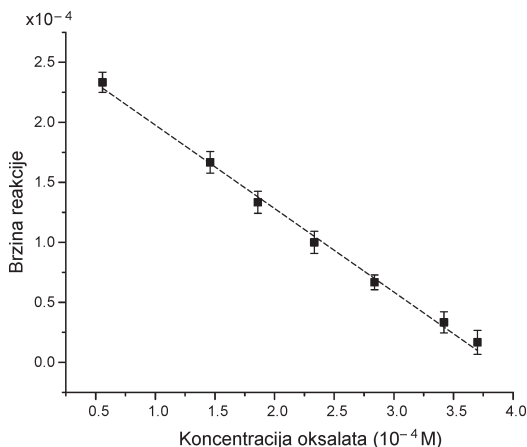
centracije kobalta), dok su ostali uslovi bili optimalni. Metodom je određena koncentracija kobalta $5.78 \cdot 10^{-6}$ M što predstavlja grešku metode od 3.7%, merenje je ponovljeno tri puta.

Selektivnost na kobalt. Odstupanja brzina reakcija uz prisustvo nekog od stranih jona su predstavljena kao odnos brzine uz prisustvo stranog jona i brzine reakcije bez prisustva stranog jona (tabela 1). Odstupanja predstavljena procentima.

Tabela 1. Selektivnost metode za određivanje kobalta

Strani jon	Odstupanje brzine (%)	
	Odnos 1 : 1	Odnos 10 : 1
Cr ³⁺	56	131
Ni ²⁺	84	209
Fe ³⁺	97	-26
Mn ²⁺	104	-25
Cu ²⁺	223	204
VO ³⁺	127	122

Inhibicija oksalatima. Utvrđeno je da oksalatni jon inhibira reakciju, što bi moglo biti posledica kompleksiranja kobalta, te omogućava



Slika 6. Kalibracioni dijagram za oksalate

Figure 6. Calibration diagram for oxalates

razvijanje kinetičke metode za oksalate (slika 6). Dobijena je jednačina prave:

$$y = -(0.241 \pm 0.007)x + (4.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-4},$$

dok koeficijent koleracije linearnog fita iznosi 0.996 ($p < 0.001$). U jednačini prave y predstavlja brzinu reakcije koju je potrebno jednačinom izračunati, dok x predstavlja zadatu koncentraciju, koja je promenljiva.

Selektivnost metode za određivanje oksalata. Odstupanja brzine reakcije uz prisustvo stranog jona u odnosu na brzinu bez prisustva istog predstavljena su u tabeli 2, u vidu procenata. Posmatranjem rezultata ustanovljeno je da je metoda za određivanje oksalata najselektivnija na jone sulfita, dok je najmanje selektivna na citrate.

Tabela 2. Selektivnost metode za određivanje oksalata

Strani joni	Odstupanje brzine (%)
nitriti	32
sulfiti	30
citрати	63
fosfati	51
tartarati	31

Zaključak

Razvijene su dve nove kinetičke metode, za određivanje nanokoličina kobalta i za determinaciju mikoličina oksalata koje se zasnivaju na katalitičkom dejstvu kobalta na reakciju oksidacije rezorcinola vodonik-peroksidom i inhibitorском dejstvu oksalata na istu reakciju. Optimalna pH vrednost za određivanje kobalta iznosila je 10, optimalna koncentracija rezorcinola iznosila je 0.17 M, dok je za vodonik-peroksid korišćena koncentracija sa platoa od $1.33 \cdot 10^{-1}$ M. Utvrđene su i osetljivosti metoda. Najmanja određena koncentracija kobalta iznosila je $1.67 \cdot 10^{-8}$ M, dok je najmanja koncentracija oksalata iznosila $1.67 \cdot 10^{-5}$ M. Pošto se metodom mogu odrediti male količine kobalta, ali kako ona nije dovoljno selektivna da bi se sa sigurnošću moglo tvrditi da je određen samo kobalt, njena upotreba je ograničena na određivanje kobalta iz uzoraka za koje se može garantovati samo njegovo prisustvo. Stoga se metoda može koristiti za precizno određivanje kvantitativnih količina kobalta. Metoda za određivanje oksalata pokazuje veću selektivnost, a manju osetljivost od metode za određivanje kobalta, zato bi mogla da se koristi za određivanje manjih koncentracija oksalata iz uzoraka u kojima ima i drugih jona.

Literatura

Clayden J., Greeves N., Warren S. 2001. *Organic Chemistry* (I edition). Oxford University Press.

Espenson H. J. 1995. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms* (II edition). McGraw-Hill.

Filipović I., Lipanović S. 1988. *Opća i anorganska kemija*. Zareb: Školska knjiga

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

Pešić M., Drakulović M. 2005. Oksidacija hidrohina kalijum-hromatom kao nova kinetička metoda za određivanje mikrokoličina vanadjuma. *Petničke sveske*, 58: 181.

Postolović K. 2015. Kinetička metoda za određivanje dazomete zasnovana na njegovom katalitičkom dejstvu na jod-azidnu reakciju. *Petničke sveske*, 74: 334.

Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D. 1992. Improved method for the kinetic catalytic determination of lead(II) in dodecyltrimethylammonium micelles. *Analytica Chimica Acta*, **266** (1): 43.

Small B. L., Brookhart M., Bennett A. M. A. 1998. Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene. *Journal of the American Chemical Society*, **120**: 4049.

Stamenković O. 2015. Kinetička metoda za određivanje srebra (I) na bazi njegovog katalitičkog dejstva na reakciju oksidacije tartrazina. *Petmičke sveske*, 74: 346 str.

Miona Tomić

Kinetic Method For the Determination of Nano Amounts of Cobalt and Milli Amounts of Oxalates Based on a Reaction of Oxidation of Resorcinol by Hydrogen Peroxide Using Cobalt as a Catalyst and Oxalates as an Inhibitor

The project is following the development of a new kinetic method for the determination of nano amounts of cobalt and milli amounts of

oxalates. The method is based on a reaction of oxidation of resorcinol by hydrogen peroxide using cobalt as a Catalyst and oxalates as an inhibitor. Both reactions were followed spectrophotometrically and the tangent method was used for optimal conditions and calibration curve determination. The optimal conditions for the reaction to occur were determined so that the reaction rate was the fastest. The results showed the optimal pH value was 10.0, the optimal concentrations of resorcinol and hydrogen peroxide were 0.17 M and 0.13 M. The error of the method for determination of cobalt was 3.7%, found by using the realistic pattern (bee preparation). The calibration diagram for cobalt was made of concentrations from $1.67 \cdot 10^{-8}$ M to $1.33 \cdot 10^{-6}$ M and the calibration diagram for oxalates was made of concentrations from $2.33 \cdot 10^{-4}$ M to $1.67 \cdot 10^{-5}$ M. The selectivity of the method for cobalt was examined by using Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} and VO^{3+} ions, and the selectivity of the method for oxalates was examined by using nitrite, sulfite, phosphate, citrate and tartrate ions. The method for cobalt was the most selective to Mn^{2+} , and the least selective to Ni^{2+} , and the method for oxalates was the most selective to sulfites, and the least selective to citrates. The orders of reaction with respect to resorcinol and peroxide were calculated and they were 0.6 and -3.3 , and with respect to cobalt and oxalates the orders of reactions were 0.3 and -0.6 . 