

С. ПЕТРОВСКА-ЈОВАНОВИК, Р. МИЛОШЕВСКА,
М. КАЛПАКЦИЈАН, Т. ТОДОРОВСКИ

РАЗРАБОТКА НА КИНЕТИЧКИ МЕТОДИ ЗА ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ЦИНК, ОЛОВО, МАНГАН, БАКАР И ЖЕЛЕЗО ВО ОРИЗОВА АРПА

Оризот е основен продукт во исхраната на многу земји во светот. Најдобро успева на почви чии $\text{pH} = 5,5 - 6,5$. Многу е чувствителен при недостаток на основните материи во почвата. За време на вегетациониот период му се неопходни големи количества азот, фосфор и калиум. Покрај овие основни супстанции има потреба и од микроелементи како што се: сулфур, железо, калциум, бакар, цинк, молибден, манган и др., кои влегуваат во состав на ферментите што ги регулираат биохемиските процеси во животната дејност на растенијата [1].

Целта на овој труд е да се разработат кинетичките методи за определување на тешките метални јони (цинк, олово, манган, бакар и железо) во оризот и оризовата лушпа земени од областа Кочанско Поле, т.е. од теренот на географското подрачје Саса, Злетово и Штип, односно Ново Село и тоа по текот на реката Каменица, Брегалница и Злетовска Река и околу езерото Калиманци. На ова подрачје се застапени повеќе сорти ориз, а за испитување е користена италијанската сорта монтичели.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Од претходно исушената арпа¹, која содржи влага од 11,46% до 13,50%, се вага по 20 g иситнет ориз или лушпа и се прелива со смеса од концентрирана HNO_3 , H_2SO_4 и HClO_4 во однос 10 : 1 : 2. На секој грам од пробата се додава 10—15 cm^3 од приготвената смеса киселини.

По завршувањето на реакцијата на оксидација, која може да се одвива дури и неколку дена, се остава на песочна бања 2—3 часа до потполно избистрување на растворот. Потоа се додава HCl 1 : 1 и се испарува до суво, а сувиот остаток се раствора во дестилирана вода. Ако средината е силно кисела, испарувањето се повторува сè додека не се добие слабо кисела или неутрална средина.

¹ Арпа — неизлупено оризово зрно

Од овој раствор се изведуваат квалитативни и квантитативни определувања. Квалитативната анализа е изведена спектрографски, а за квантитативна анализа се пристапи кон хроматографско разделување, а потоа кон интерферометриско определување. Како споредбена метода се користи атомска апсорпциона спектроскопија (AAS).

Хроматографското разделување е изведено на следниот начин: користена е качувачка метода на хартија — Whatman 1, која се сече во форма на ленти со ширина 3 cm, а висина 35 cm. На долниот крај на лентата се остава „јазиче“ на кое се нанесува 0,1 cm³ од испитуваниот раствор, при што дијаметарот на кружното петно не треба да изнесува повеќе од 1 cm.

Лентите се поставуваат во стаклени садови со висина 40 cm на чие дно се наоѓа смеса од растворувачи. Кондиционирањето на лентите и атмосферата трае 24 часа. Со потопување на јазичето од лентите започнува хроматографскиот процес, а хроматографирањето се прекинува по 3—4 часа.

Како растворувачи за хроматографирање се употребуваат следните смеси [2]:

а) ацетон, концентрирана солна киселина и вода во однос 8 : 1 : 1 за Cu(II), Mn(II) и Pb(II);

б) бутанол, концентрирана солна киселина и вода во однос 200 : 4 : 1 до заситување, за Zn(II);

в) метанол, концентрирана солна киселина и вода во однос 8 : 1 : 1, за Fe(III).

Петната на Zn(II), Mn(II) и Pb(II) не се обоени, додека петното на Cu(II) има сина боја, а од Fe(II) е жолта.

За да се изврши идентификација на поединечните петна и да се пресметаат R_f вредностите се врши нивно обојување со погоден реагенс и тоа:

— за Fe(III) — калиумхексаацијаноферат во атмосфера на амонијак;

— за Mn(II), Pb(II), Zn(II) и Cu(II) — 1% алкохолен раствор од дифенилкарбазид во атмосфера на амонијак, при што сите четири елементи даваат различни обојувања.

Во досегашната литература R_f вредностите на испитуваните катјони во соодветните растворувачи се [2]: $R_f(\text{Cu})$ — 0,93; $R_f(\text{Mn})$ — 0,33; $R_f(\text{Pb})$ — 0,77; $R_f(\text{Zn})$ — 0,55; $R_f(\text{Fe})$ — 0,64.

Експериментално добиените средни вредности за R_f се: $R_f(\text{Cu})$ — 0,95; $R_f(\text{Mn})$ — 0,32; $R_f(\text{Pb})$ — 0,80; $R_f(\text{Zn})$ — 0,52; $R_f(\text{Fe})$ — 0,70.

Развиените ленти се споредуваат со неразвиените и делот од неразвиената лента што одговара на испитуваниот елемент се сече, а потоа се елуира во 1% раствор од солна киселина.

Од овие раствори се определува содржината на елементите со помош на интерферометриската метода, користејќи ги следните индикаторски реакции [3]:

1. Алкална хидролиза на етилцистеинат за квантитативно определување на $Zn(II)$ и $Pb(II)$.

Етилцистеинатот е подложен на хидролиза со тек на време, па затоа се приготвува непосредно пред експериментирањето. Како референтен раствор се користи дејонизирана и дестилирана вода во апаратура од кварцно стакло, а се собира во пластични садови. Со оглед на тоа дека реактантите помеѓу себе реагираат, треба да се внимава на редот на додавањето.

Волуменот на растворот во киветата при сите определувања изнесува $10,0 \text{ cm}^3$, а температурата е $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

2. Реакцијата $KMnO_4 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow$ за квантитативно определување на $Mn(II)$.

Наведените реактанти се употребени во испитуваниот и референтниот дел од интерферометриската кивета, со разлика што испитуваниот дел содржи и определени количества од катализаторот $MnSO_4$.

Ако се користи вода како референтен раствор, се следи брзината на реакцијата изразена како алгебарски збир на поодделните брзини на реактантите, а количеството на $MnSO_4$ е зголемено од додадениот $MnSO_4$ и создадениот $MnSO_4$ при автокатализа, па затоа е направена промена на референтниот раствор, за да се елиминира ефектот на автокатализата.

3. Распаѓање на H_2O_2 за квантитативно определување на $Fe(III)$ и $Cu(II)$.

За да се следи само ефектот на испитуваниот катјон, како референтен раствор се користи H_2O_2 и вода, а во испитуваниот дел од киветата се става H_2O_2 и $Fe(III)$, односно $Cu(II)$.

4. Реакцијата $KJ + H_2O_2 + HCl \rightarrow$ за квантитативно определување на $Fe(III)$.

Калиум јодидот пред употреба двапати е прекристализиран во етанол, а потоа е стандардизиран. Во референтниот дел од киветата се додадени сите реактанти освен катјонот чијшто ефект се следи.

Сите горе приведени елементи играат улога на катализатори во наведените реакции, меѓутоа овие реакции прв пат се применети за следење на кинетиката со интерферометриска метода.

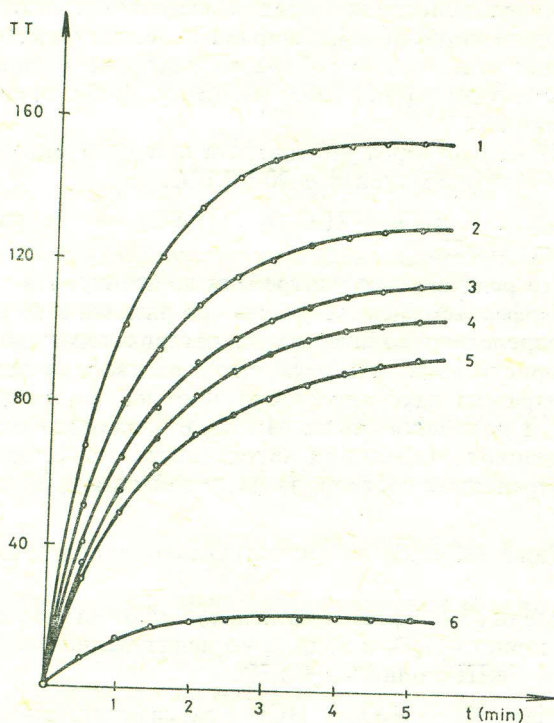
Во сите наши испитувања се користени интерферометри ИТР-1 и Zeiss-ов, при што се следи промената на индексот на рефракција со текот на времето.

Начинот на обидите е даден во [4, 5].

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Определувањето на $Zn(II)$ и $Pb(II)$ со примена на реакцијата алкална хидролиза на етилцистеинат е изведено при следните крајни работни концентрации: етилцистеинат $2,595 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $NaOH$ $1,575 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $Zn(II)$ од $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $10,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ и $Pb(II)$ од $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $10,0 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Зависноста на промените на вредностите на микрозавртката (ТТ), од времето (t) е прикажана на слика 1.



Сл. 1. Кинетички криви на алкална хидролиза на етилцистеинат, во зависност од концентрацијата на $Zn(II)$

криви: 1 — $10,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 2 — $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 3 — $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 4 — $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 5 — $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 6 — некаталит. реакција

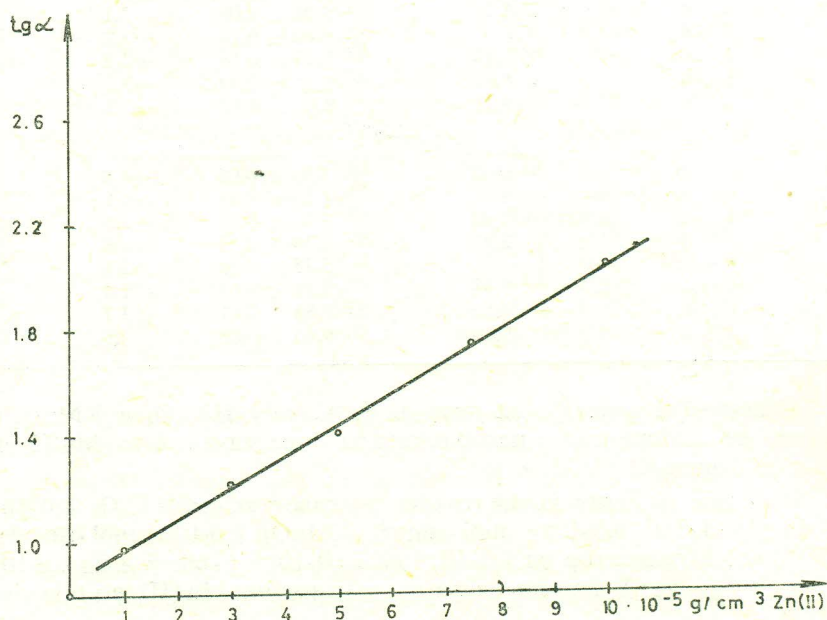
Од дијаграмот се гледа дека интерферометриските кинетички криви се составени од два дела — нагорен дел, во кој се одвива каталитичката реакција алкална хидролиза на етилцистеинат, како и хоризонтален дел, во кој се воспоставува рамнотежа по завршувањето на реакцијата. Брзината на реакцијата е пропорционална со концентрацијата на $Zn(II)$ во испитуваниот домен.

Интерферометриските криви за $Pb(II)$ не се прикажани, поради сличност со кинетичките криви за $Zn(II)$.

Механизмот на реакцијата алкална хидролиза на етилцистеинат, катализирана со $Zn(II)$ и $Pb(II)$ е многу сложен и вклучува реакција од II ред помеѓу металниот комплекс на аминокиселинскиот естер и хидроксилните јони [6, 7].

При разгледување на механизмот повеќе научници [8, 9, 10] претполагаат дека причина за таквото забрзување е образувањето на комплексно соединение со петочлен прстен помеѓу испитуваниот естер и јоните на металот. Поради јакиот електрофилен карактер на металот настанува промена на распоредот на електронската густина во молекулата на естерот што доведува до полесно раскинување на врските за време на хидролизата.

Интерферометриските кинетички криви (сл. 1) се обработени по графичка тангенсна метода [11], при што е добиен калибрационен дијаграм (сл. 2).



Сл. 2. Калибрационен дијаграм за определување на Zn(II)

Правата која ја изразува зависноста на брзината на реакцијата ($\lg \alpha$) од концентрацијата на Zn(II) не поминува низ координатниот почеток, а отсечката на ординатната оска е пропорционална на брзината на некаталитичкиот процес.

Врз база на калибрационите дијаграми за Zn(II) и Pb(II) се извршени повеќе квантитативни определувања, со цел да се согледа со колкава точност можат да се користат при понатамошните испитувања. Резултатите од овие определувања се дадени во табела I.

Максималната релативна грешка за Zn(II) се движи во границите $\pm 4,2\%$, а коефициентот на корелација е 0,96, додека за Pb(II) е $\pm 4,8\%$ и 0,97.

Табела I

Резултати од квантитативно определување на $Zn(II)$ и $Pb(II)$, преку реакцијата алкална хидролиза на етилцисеина

Реден број	Број на определ.	Земено за анализа	Најдено интерфер.	Грешка %
$10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ Zn (II)}$				
1	6	1,00	$0,96 \pm 0,12$	-4,2
2	6	2,40	$2,50 \pm 0,07$	+4,0
3	6	3,88	$4,02 \pm 0,14$	+3,5
4	6	5,24	$5,08 \pm 0,08$	-3,1
5	6	6,37	$6,62 \pm 0,10$	+3,8
6	6	7,13	$7,29 \pm 0,13$	+2,2
7	6	8,82	$8,55 \pm 0,09$	-3,2
8	6	9,38	$9,09 \pm 0,13$	-3,2
$10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ Pb (II)}$				
9	6	0,98	$1,03 \pm 0,05$	+4,8
10	6	1,68	$1,61 \pm 0,09$	-4,3
11	6	2,43	$2,52 \pm 0,14$	+3,6
12	6	3,48	$3,35 \pm 0,12$	-3,9
13	6	5,20	$5,35 \pm 0,10$	+2,8
14	6	7,38	$7,21 \pm 0,07$	-2,4
15	6	8,50	$8,83 \pm 0,11$	+3,7
16	6	9,30	$9,65 \pm 0,08$	+3,6

Класичната реакција на оксидација помеѓу $H_2C_2O_4$ и $KMnO_4$ во сулфурно кисела средина е искористена за определување на $Mn(II)$ во оризот и лушпата.

Крајните работни концентрации во киветата се: $H_2C_2O_4$ $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, H_2SO_4 $8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $KMnO_4$ $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ и $MnSO_4$ како катализатор од $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $10,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ и од $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $10,0 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, што одговара на доменот на $Mn(II)$ во оризот и лушпата.

Од добиените криви, кои поради сличност со веќе прикажаните на $Zn(II)$ не се дадени, може да се каже дека постои пропорционална зависност помеѓу концентрацијата на катализаторот и брзината на реакцијата. Калибрационите дијаграми, добиени со обработка на кинетичките криви, се искористени за определување на познатото количество на катализатор $Mn(II)$, а добиените резултати се прикажани во табела II.

Максималната релативна грешка за различните концентрациски домени изнесува $\pm 5,5\%$, односно $\pm 4,3\%$.

Испитуваната реакција е доста комплицирана и нејзиниот механизам сè уште е дискутабилен [12, 13].

Во серијата каталитички реакции, паралелно со каталитичкото одвивање на реакцијата се одвива и некаталитичка и автокатализирана реакција, чиј ефект е елиминиран, бидејќи референтот претставува испитуван раствор, но без $MnSO_4$.

Табела II

Резултатите добиени при определување на Mn(II) преку реакцијата $KMnO_4 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4$ катализирана со $MnSO_4$

Реден број	Број на определ.	Земено за анализа	Најдено интерфер.	Грешка %
		$10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
1	6	0,86	$0,91 \pm 0,07$	+5,5
2	6	1,92	$2,01 \pm 0,10$	+4,5
3	6	2,73	$2,61 \pm 0,12$	-4,6
4	6	4,10	$4,22 \pm 0,09$	+2,8
5	6	6,13	$6,01 \pm 0,14$	-2,0
6	6	7,53	$7,83 \pm 0,08$	+3,8
7	6	8,85	$8,63 \pm 0,11$	-2,5
8	6	9,72	$9,95 \pm 0,15$	+2,3
		$10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
9	6	1,04	$1,00 \pm 0,12$	-4,0
10	6	2,43	$2,54 \pm 0,08$	+4,3
11	6	3,67	$3,80 \pm 0,07$	+3,4
12	6	4,91	$5,13 \pm 0,14$	+4,3
13	6	5,70	$5,93 \pm 0,15$	+3,9
14	6	6,70	$6,86 \pm 0,05$	+2,3
15	6	8,18	$8,02 \pm 0,10$	-2,0
16	6	9,57	$9,30 \pm 0,11$	-2,9

За определување на Fe(III) и Cu(II) во оризот и лушпата е корисна реакцијата распаѓање на H_2O_2 .

Крајните работни концентрации се: $H_2O_2 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Cu(II) од $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $10,0 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ и од $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $10,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, додека за Fe(III) од $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $10,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Зависноста на корелираните вредности на микроставката од времето за различните концентрации на катализаторот Cu(II) графички е прикажана на дијаграмот на слика 3.

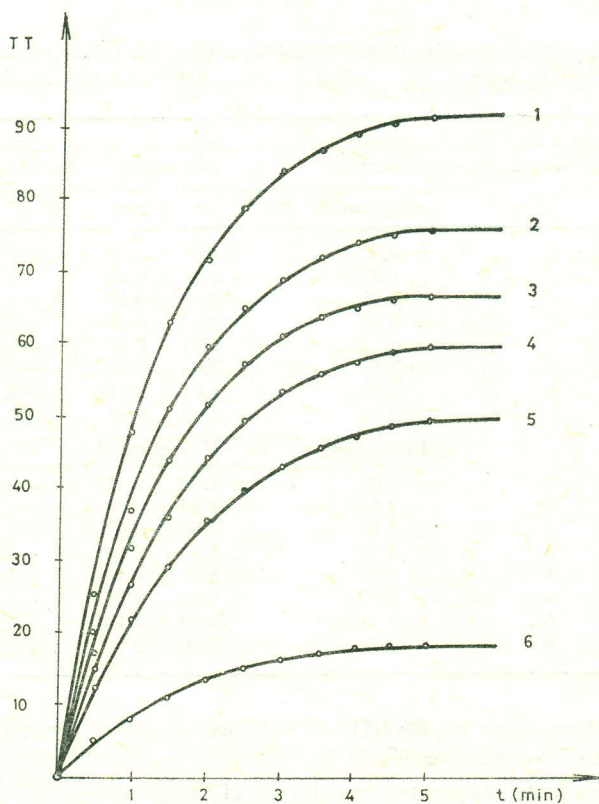
Кинетичките криви за Fe(III) не се прикажани иако се слични со кинетичките криви на Cu(II), но нешто се повисоки, што зборува дека Fe(III) е појак катализатор.

Со обработка на интерферометриските кинетички криви (сл. 3) е добиен калибрационен дијаграм прикажан на слика 4.

Резултатите добиени врз база на калибрационите дијаграми за Cu(II) и Fe(III) се прикажани во табела III.

Коефициентот на корелација определен по теорија на најмали квадрати при определувањето на Cu(II) изнесува 0,96, односно 0,95. Максималната релативна грешка за различните концентрациски подрачја на Cu(II) изнесува $\pm 3,7\%$, односно $\pm 4,0\%$, додека за Fe(III) е $5,5\%$.

За механизмот на каталитичкото распаѓање на H_2O_2 под дејство на Cu(II) постојат повеќе претпоставки.



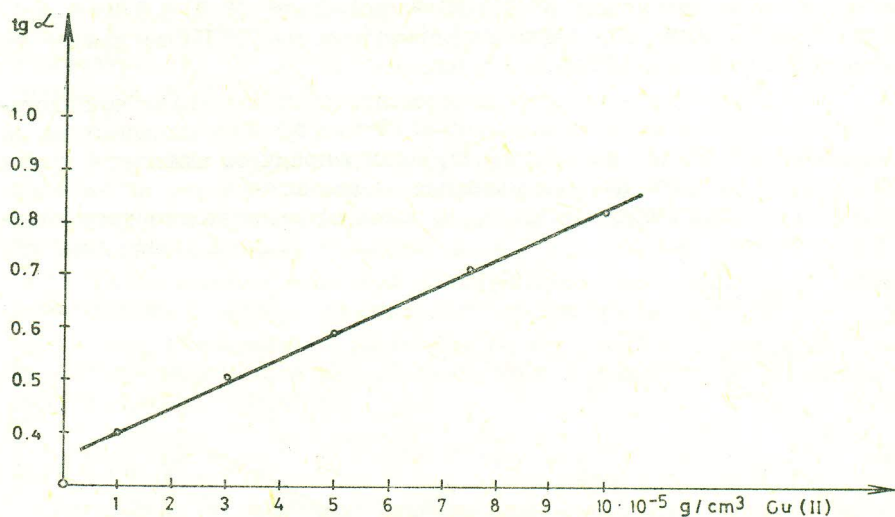
Сл. 3. Кинетички криви на распаѓање на H_2O_2 во зависност од концентрацијата на Cu(II)

криви: 1 — $10,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 2 — $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 3 — $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 4 — $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 5 — $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 6 — некаталит. реакција

Според Шпиталскиј, Петин и Коновалова [14], катализата на Cu(II) претставува типичен случај на хетерогена катализа, при што создадениот талог е смеса од бакарен пероксид и бакарен оксихидрат, од кои вториот има каталитичка улога, додека бакар пероксидот претставува интермедиерен продукт.

Kiss и Ledered [15] претпоставиле дека при хомогена катализа настанува наизменично создавање на Cu(I) и Cu(II) .

Според најновите испитувања на Mayerstein [16] распаѓањето на H_2O_2 со Cu(II) оди преку радикален механизам, слично на катализата со Fe(III) , а главен акцент е даден на Cu(III) кој е носител на создавање на комплекси во водена средина.



Сл. 4. Калибрационен дијаграм за определување на Cu(II)

Табела III

Резултати од квантитативно определување на Cu(II) и Fe(III), при реакцијата на каталитичко распаѓање на H_2O_2

Реден број	Број на определ.	Земено за анализа $10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Најдено интерфер. $10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Грешка %
Cu (II)				
1	6	1,35	$1,39 \pm 0,11$	+2,9
2	6	2,67	$2,60 \pm 0,08$	-2,7
3	6	4,18	$4,03 \pm 0,05$	-3,7
4	6	5,93	$6,08 \pm 0,16$	+2,5
5	6	7,15	$7,39 \pm 0,12$	+3,2
6	6	8,42	$8,64 \pm 0,04$	+2,6
7	6	9,10	$8,80 \pm 0,10$	-3,4
8	6	9,78	$10,03 \pm 0,13$	+2,5
Fe (III)				
9	6	1,05	$1,00 \pm 0,05$	-5,0
10	6	2,10	$1,99 \pm 0,08$	-5,5
11	6	2,96	$2,85 \pm 0,07$	-3,9
12	6	4,00	$3,87 \pm 0,10$	-3,4
13	6	4,78	$4,60 \pm 0,06$	-3,9
14	6	7,08	$7,26 \pm 0,08$	+2,5
15	6	8,73	$8,91 \pm 0,14$	+2,0
16	6	9,18	$9,38 \pm 0,12$	+2,1

За определување на Fe(III) освен реакцијата на распаѓање на H_2O_2 е користена и реакцијата на KJ и H_2O_2 во кисела средина. Крајните

работни концентрации се: KJ $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, H_2O_2 $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, HCl $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, а количеството на $Fe(III)$ се движи во домен од $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $10,0 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Врз основа на разликите на индексите на прекршување кои настапуваат како резултат на оксидација на J^- во J_2 , а се манифестира со промена на брзината на реакцијата, конструирани се кинетички криви во релација: индекс на прекршување — време.

Кинетичките криви, кои поради сличност со претходно прикажаните не се дадени, се искористени за добивање на калибрационен дијаграм (сл. 5).



Сл. 5. Калибрационен дијаграм за определување на $Fe(III)$

Табела IV

Резултати од квантитативно определување на $Fe(III)$ преку реакцијата $KJ + H_2O_2 + H^+$

Реден број	Број на определ.	Земено за анализа	Најдено интерфер.	Грешка %
		$10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$10^{-4} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	
1	6	1,50	$1,57 \pm 0,08$	+4,5
2	6	2,38	$2,28 \pm 0,12$	-4,4
3	6	3,66	$3,80 \pm 0,05$	+3,7
4	6	4,84	$4,98 \pm 0,10$	+2,8
5	6	5,35	$5,50 \pm 0,09$	+2,7
6	6	6,73	$6,98 \pm 0,13$	+2,3
7	6	8,28	$8,10 \pm 0,15$	-2,2
8	6	9,40	$9,66 \pm 0,11$	+2,7

Како што се гледа од кривата, зависноста на брзината на реакцијата од концентрацијата на Fe(III) е линеарна. Добиените резултати од определувањето на Fe(III) врз основа на калибрациониот дијаграм се прикажани во табела IV.

Максималната релативна грешка е $\pm 4,5\%$.

Прв обид реакцијата помеѓу H_2O_2 и KJ во кисела средина да се примени за аналитички цели е направен од страна на Яцимирский [3], иако пред него се правени многу обиди за разјаснување на механизмот на оваа реакција [17].

Сите тие укажуваат дека реакцијата се одвива во повеќе оксидоредукциски стадиуми до конечното преминување на J^- во J_2 .

Сите калибрациони дијаграми се искористени за определување на испитуваните тешки метали во оризот и лушпата, а резултатите се сумирани во Табелите V и VI.

Табела V

Резултати од интерферометриски квантитативни определувања на тешки метални јони во ориз

Пункт	Fe (III) %	Mn (II) %	Cu (II) %	Zn (II) %	Pb (II) %
1	0,0084	0,0034	0,00023	0,0022	0,00041
2	0,0069	0,0014	0,00089	0,0068	0,00087
3	0,0095	0,0042	0,00045	0,0060	0,00092
4	0,0133	0,0049	0,00092	0,0049	0,00094
5	0,0033	0,0058	0,00048	0,0055	0,00050
6	0,0120	0,0018	0,00021	0,0025	0,00025
7	0,0118	0,0017	0,00025	0,0031	0,00025
8	0,0057	0,0031	0,00017	0,0034	0,00047
9	0,0102	0,0019	0,00029	0,0021	0,00010
10	0,0039	0,0025	0,00020	0,0027	0,00050
11	0,0031	0,0012	0,00017	0,0018	0,00025

Пунктови:

- 1 — непоплавена оризова нива до Злетовска Река
- 2 — оризова нива до Злетовска Река
- 3 — оризова нива поплавена до Злетовска Река
- 4, 5 — оризови ниви по текот на Злетовска Река
- 6, 7, 8 — оризови ниви до Злетовска Река над село Уларци
- 9 — оризова нива над село Истибање
- 10 — оризова нива пред вливот на Злетовска Река во Брегалница
- 11 — оризова нива по текот на реката Брегалница кај Ново Село под термоминералната бања Кежовица.

Разгледувајќи ги резултатите од табелата V (резултати од интерферометриски квантитативни определувања на тешки метални јони во оризот) и табела VI (резултати од интерферометриски квантитативни определувања на тешки метални јони во лушпа), може да се заклучи следното:

Споредувајќи ги вредностите за Fe(III), се гледа дека поголемо количество се наоѓа во оризовата лушпа одошто во оризот. Најголема концентрација на Fe(III) во оризот е определена во пунктот (4) (оризова нива по текот на Злетовска Река, помеѓу селата Барбареве и Бучиште) и тоа 0,0133%, додека во оризовата лушпа концентрацијата на Fe(III) е најголема во пунктот (11) (оризова нива по текот на реката Брегалница кај Ново Село, под термоминералната бања Кежовица) изнесува 0,0235%.

Табела VI

Резултати од интерферометриски квантитативни определувања на тешки метални јони во лушпа.

Пункт	Fe (III) %	Mn (II) %	Cu (II) %	Zn (II) %	Pb (II) %
1	0,0195	0,0213	0,00017	0,0028	0,00045
2	0,0123	0,0536	0,00023	0,0073	0,00072
3	0,0085	0,0235	0,00020	0,0058	0,00083
4	0,0121	0,0352	0,00075	0,00095	0,00080
5	0,0079	0,0541	0,00033	0,0068	0,00075
6	0,0188	0,0214	0,00004	0,0029	0,00069
7	0,0117	0,0135	0,00023	0,0024	0,00071
8	0,0121	0,0373	0,00021	0,0025	0,00055
9	0,0181	0,0281	0,00022	0,0022	0,00032
10	0,0156	0,0120	0,00017	0,0043	0,00064
11	0,0235	0,0197	0,00015	0,0033	0,00058

Содржината на Fe(III) во оризот според податоците од литературата се движи од 0,0032% — 0,0056% [18,19].

Зголемената концентрација на Fe(III) во подрачјата околу пунктовите (4) и (7) се смета дека се должи на составот на почвата богата со минерали на железо така што природната концентрација на овој елемент наоѓа одраз и во содржината на железото во оризот и лушпата.

Ако пак се споредат резултатите добиени за Mn(II), се забележува дека неговата концентрација во лушпата (табела VI) е изразито поголема одошто во оризот (табела V). Концентрацијата на манган во оризот е најголема во пунктовите (4) и (5) (оризови ниви до Злетовска Река) и неговото количество изнесува 0,0049%, односно 0,0058%, а според податоците од литературата изнесува од 0,00278% до 0,0157% [18, 19].

Најголеми концентрации на манган во лушпата се определени во пунктовите (2) и (5), (оризови ниви околу Злетовска Река) и тоа 0,0536%, односно 0,0541%, додека во останатите пунктови содржината е значително помала (0,0120% и 0,0281%).

Зголеменото количество се смета дека потекнува повеќе од разни минерали на манган, а делумно и од отпадните води на флотацијата на рудникот „Злетово“.

Содржината на бакарот е помала во лушпата одошто во оризот и таа се движи од 0,00015% до 0,00075% во лушпата, а во оризот од

0,00017% до 0,00092%, додека во литературата се сретнува податокот 0,0023% [19].

Релативно малата концентрација на бакар во оризот и оризовата лушпа се смета дека потекнува од некои минерали на железо и манган коишто содржат извесни количества на бакар, а и од отпадните води при флотацијата на рудникот „Злетово“. Затоа и количеството на бакар е најголемо во пунктовете околу Злетовска Река.

Анализирајќи ги резултатите за Zn(II), се констатира дека пунктовете (2), (3) и (5) покажуваат поголеми концентрации, како во оризот така и во лушпата, а се движат од 0,0049% до 0,0068% за оризот, односно од 0,0058% до 0,0073% во оризовата лушпа. Концентрацијата на Zn(II) и Pb(II) е најразлична, а може да се смета дека се должи на составот на земјиштето, односно целиот масив е проникнат со оловно-цинкова руда.

Кај селото Истибање (пункт 9) концентрацијата на олово е многу мала и тоа 0,00010% во оризот, односно 0,00032% во лушпата. Езерото Калиманци претставува еден вид таложник, односно водите од реката Каменица кои носат дел од отпадниот материјал на флотацијата од рудникот „Саса“ се пречистуваат во езерото Калиманци. Меѓутоа, анализите од пунктот (10) покажуваат релативно зголемување на концентрацијата на Pb(II), што најверојатно се должи на отпадните води од индустриските капацитети по текот на реката Брегалница кои се испуштаат во неа. При тоа е определена концентрацијата на Pb(II) 0,0005% во оризот, односно 0,00064% во лушпата.

Од табелите V и VI се гледа дека содржината на испитуваните елементи во оризот и лушпата се движат во еден широк дијапазон, што секако се должи на климатските услови, на местото каде што се одгледува оризовата арпа, наводнувањето и на останатите природни фактори.

Бидејќи сите резултати кои се дадени во табелите V и VI се определени врз база на калибрациони дијаграми чии максимални релативни грешки се дадени во текстуалниот дел, следува дека и овие резултати во себе ги вклучуваат нив. Меѓутоа, имајќи ги предвид ниските концентрации, сметаме дека добиените резултати сосема задоволуваат.

Врз база на сите испитувања може да се каже дека содржината на тешките елементи (железо, бакар, цинк, олово и манган) во кочанскиот ориз, земен во периодот 1982—1983 година, според податоците од литературата сосема задоволува за исхрана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аникасова З. Ф., Тарасова, Л. Е., *Рис: сорт, урожай, квалитет*, „Колос“, Москва (1979).
2. Chromatographie, E. Merck AG — Darmstadt s. 108, 163.
3. Якимирский К. Б., *Кинетические методы анализа*, „Химия“, Москва (1967).
4. Петровска-Јовановиќ С., Тодоровски Т., Калпакчијан М., *Влијание на Ni(II), Ca(II), Mn(II) и Pd(II) врз брзината на реакцијата алкална хидролиза на етилестер на цисеин*, Годишен зборник на Хемискиот факултет, Скопје, 31, (1982).

5. Калпакџијан М., Тодоровски Т., Милошевска Р., *Определување на железо, бакар и никел преку индиферферометриско следење на катализирана реакција на распаѓање на водороден пероксид*, МАНУ, Прилози на Одделението за природно-математички науки, XI, 2, 17—27, Скопје (1979).
6. Li N. C., Manning R. A., J. Am. Chem. Soc., 77, 5225 (1955).
7. Яцимирский К. Б., Тихонова Л. П., Ж. неорг. хим., 10 (9), 2070 (1965).
8. Тихонова Л. П., Яцимирский К. Б., Ж. неорг. хим., 11 (10), 2259 (1966).
9. Lenz G. R., Martell A. E., Biochemistry, 3, 745 (1964).
10. White J. M., Manning R. A., Li N. C., J. Am. Chem. Soc., 78, 2376 (1965).
11. Марк К., Рехниц Б., *Кинетика в аналитической химии*, Мир, Москва (1972).
12. Лайтинен А. Г., *Химический анализ*, „Химия“, Москва (1966).
13. Kolthoff M. J., Stenger A. V., Volumetric Analysis, I, New York (1942).
14. Шпитальский Е., Петин Н., Ж. Р. Ф. Х. О., 8, 1237 (1928).
15. Von Kiss A., Ledeger E., Z. Physik Chem., 129, 186 (1927).
16. Mayerstein D., Inorganic Chemistry, 10, 3, 638 (1971).
17. Liebhafsky A., H., Mohammad A., J. Am. Chem. Soc., 55, 3977 (1933).
18. Angladette A., Leriz, G. P., *Marsoneure et la rose*, Paris (Ve).
19. Грист Д., *Рус*, Издательство иностранной литературы, Москва (1959).

S. Petrovska-Jovanović, R. Miloševska,
M. Kalpakdžijan et T. Todorovski*

MÉTHODES CINÉTIQUES POUR LA DÉTERMINATION DE Zn, Pb, Mn, Cu ET Fe DANS LE RIZ

(Résumé)

Le riz examiné est du rayon de Kotchani et provient de variété italienne „Monticelli“ de recolte 1982/83.

En utilisant la méthode de chromatographie on a fait la séparation de Fe, Cu, Mn, Zn et Pb qui se trouvent dans le riz ainsi que dans ses ecaillettes.

Pour la séparation de Cu, Mn et Pb dans les exemples examinés on a utilisé des mélanges de dissolutions comme aceton, HCl et l'eau dans rapport 8 : 1 : 1.

Pour la séparation de Fe on a utilisé mélange de methanol, HCl conc. et l'eau dans rapport 8 : 1 : 1, tandisque pour Zn — mélange de buthanol HCl et l'eau dans rapport 200 : 4 : 1 jusque son rassasiement.

En se basant sur les quantités différentes de R_f on a fait la séparation, puis eluation et la détermination quantitative par des réactions indicatrices correspondantes ou les éléments examinés jouent un role de catalyseurs.

Dans ces détermnations les fautes relatives varient maximum de $\pm 2\%$ jusque $\pm 5,5\%$.

*Faculté des Sciences naturelles et mathématiques,
Faculté de technologie et de métallurgie,
Skopje — Yougoslavie.