

Novi aspekti primene acido-bazne titracije za određivanje askorbinske kiseline

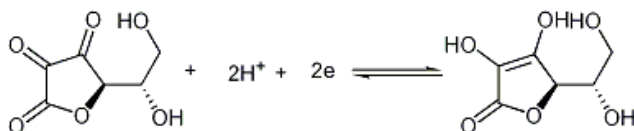
Cilj ovog rada je bio razvijanje alternativnih metoda za kvantitativno određivanje askorbinske kiseline zasnovanih na acido-baznoj titraciji. U radu su sa standardnom metodom za određivanje askorbinske kiseline (jodimetrija) upoređivane sledeće metode: acido-bazne titracije uz 0.1% fenolftalein, 1% fenolftalein, timolplavo i bromtimolplavo kao indikatore, konduktometrijska i pH-metrijska acido-bazna titracija. Rezultati su pokazali da su najbolje alternativne metode za određivanje askorbinske kiseline acido-bazna titracija uz 1% fenolftalein i acido-bazna titracija uz bromtimolplavo kao indikator jer imaju lako uočljiv prelaz boje u završnoj tački titracije. Utvrđeno je i da su predložene metode preciznije od standardne metode.

Uvod

Askorbinska kiselina ili vitamin C je derivat šećera i spada u hidrosolubilne vitamine. Ova kiselina neophodna je u ljudskom organizmu pri hidroksilaciji prolina u toku sinteze kolagena a učestvuje i u drugim oksido-redukcionim reakcijama u metabolizmu (Guyton, Hall 2003).

Prema vrednostima konstanti disocijacije to je slaba kiselina ($pK_1 = 4.17$, $pK_2 = 11.57$).

Može postojati u dva oblika, oksidovanom i redukovanom.

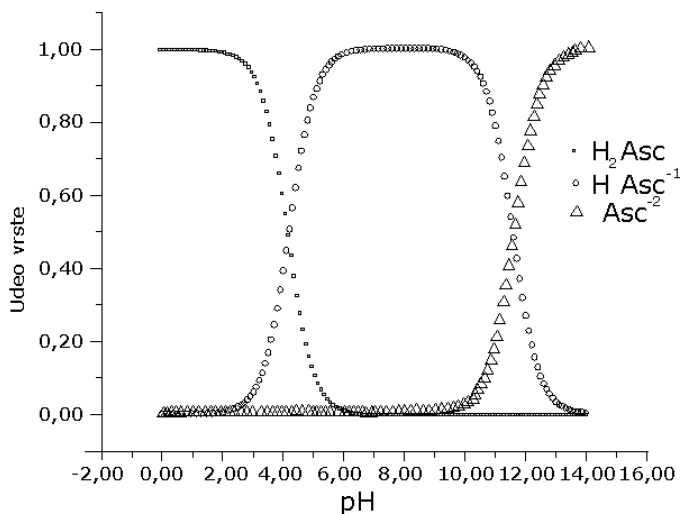


Na slici 1 prikazana je raspodela različitih jonskih oblika askorbinske kiseline (H_2Asc – nedisosovan oblik, $HAsc^-$ – jednom disosovana askorbinska kiselina, Asc^{2-} – dva puta disosovana askorbinska kiselina) u zavisnosti od pH rastvora.

Ivana Vukčević
(1989), Čuprija,
Stevana Sremca 5,
učenica 2. razreda
Gimnazije u Čupriji

Željko Janićijević
(1988), Bošnjane,
učenik 3. razreda
Gimnazije u Paraćinu

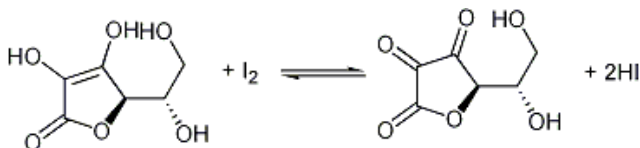
MENTOR:
Igor Pašić, Fakultet
za fizičku hemiju u
Beogradu



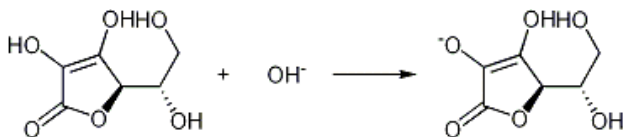
Slika 1.
 Raspodela različitih oblika askorbinske kiseline u zavisnosti od pH vrednosti

Figure 1.
 Distribution of different ascorbic-acid forms dependent from the pH-value

Metoda za određivanje askorbinske kiseline koju propisuje Farmakopeja (Ph. Jug. V) je direktna jodimetrijska titracija uz skrob kao indikator. Ona se zasniva na redukciji joda askorbinskom kiselinom prema jednačini:



Ranija ispitivanja (Milutinović, Vulović 2002) polaznika programa hemije u Istraživačkoj stanici Petnica pokazala su da se za određivanje askorbinske kiseline može primenjivati i jednostavna acido-bazna titracija zasnovana na sledećoj reakciji:



Ispitivanjem je utvrđeno da nema statistički značajne razlike između rezultata dobijenih metodom acido-bazne titracije i metodom koju propisuje Farmakopeja. S druge strane, u pomenutom radu nije jasno naznačeno koja je koncentracija korišćenog acido-baznog indikatora (fenolftaleina), a kao glavni nedostatak navodi se slabo izražena završna tačka titracije. Međutim, metoda acido-bazne titracije je oko 20 puta jeftinija od direktne jodimetrije, stoga je od interesa nastaviti razvoj ove metode (Milutinović, Vulović 2002).

Cilj ovog rada bilo je razvijanje alternativnih metoda za kvantitativno određivanje askorbinske kiseline zasnovanih na acido-baznoj titraciji.

Opis analiziranih metoda

Optimizacija metoda u ovom radu sastojala se u pronalaženju odgovarajućeg indikatora čija se promena boje dešava na intervalu pH koji obuhvata pH vrednost teorijske ekvivalentne tačke titracije ili je u blizini pH vrednosti teorijske ekvivalentne tačke titracije, i koji omogućava ujedno i lakše opažanje promene boje. Takođe su analizirane i elektrohemijske metode da bi se i njihova preciznost uporedila sa standardnom metodom.

U eksperimentalnom delu rada upoređivane su sledeće metode za kvantitativno određivanje askorbinske kiseline:

- direktna jodimetrijska titracija (Ph. Jug. V)
- acido-bazna titracija natrijum-hidroksidom uz 0.1% (maseni) fenolftalein kao indikator
- acido-bazna titracija natrijum-hidroksidom uz 1% (maseni) fenolftalein kao indikator
- acido-bazna titracija natrijum-hidroksidom uz 0.04% w/v timolplavo kao indikator
- acido-bazna titracija natrijum-hidroksidom uz 0.1% w/v bromtimolplavo kao indikator
- konduktometrijska titracija natrijum-hidroksidom (praćenje titracije je vršeno sa pH-EC-TDS-metrom, HI 9812, Hanna Instruments)
- pH-metrijska titracija natrijum-hidroksidom (praćenje titracije je vršeno sa pH-EC-TDS-metrom, HI 9812, Hanna Instruments)

Acido-bazne titracije urađene su na sledeći način:

Odmereno je 0.2 g uzorka askorbinske kiseline (Merck, p.a.) i rastvoreno u 20 cm³ destilovane vode. U rastvor su dodate dve kapi odgovarajućeg indikatora, a zatim je rastvor titrovani standardnim rastvorom natrijum-hidroksida (0.0948 moldm⁻³) do promene boje.

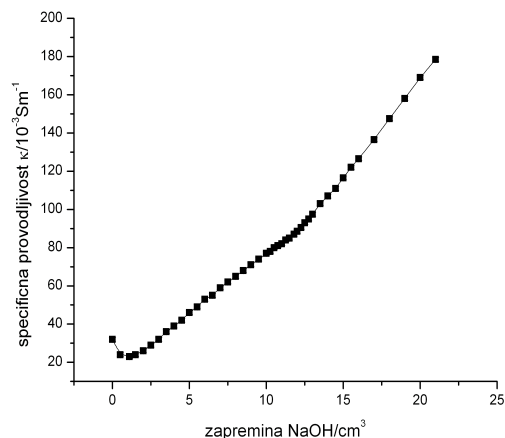
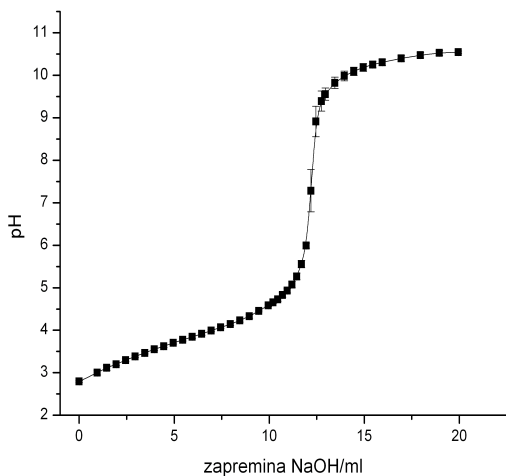
Elektrohemijske metode (konduktometrija i pH-metrija) urađene su na sledeći način:

Odmereno je 0.2 g uzorka askorbinske kiseline i rastvoreno u 50 cm³ destilovane vode. Zatim je rastvor titrovani standardnim rastvorom natrijum-hidroksida, a u zavisnosti od metode mereni su specifična provodljivost ili pH vrednost rastvora.

Svakom od pomenutih metoda određivana je masa askorbinske kiseline u deset uzoraka.

Mase askorbinske kiseline određene u uzorku primenom pomenutih metoda preračunate su na procentni sadržaj askorbinske kiseline u uzorku.

Treba napomenuti da je rastvor joda korišćen pri jodimetrijskom određivanju askorbinske kiseline po Ph. Jug. V standardizovan standardnim rastvorom Na₂S₂O₃, a ne rastvorom As₂O₃. Rastvor Na₂S₂O₃ je



standardizovan rastvorom $K_2Cr_2O_7$ kao primarnim standardom (Savić i Savić 1989).

Rezultati i diskusija

Rezultati dobijeni svim analiziranim metodama za kvantitativno određivanje sadržaja vitamina C u čistom uzorku askorbinske kiseline dati su u tabeli 1.

Tabela 1. Procentni sadržaj vitamina C u uzorku

	Jod	Alkalimetrija				Kond	pH
		0.1% ff	1.0% ff	0.04%tp	0.10%btp		
μ (%)	98.30	99.90	98.30	99.59	98.57	98.4	101.5
σ (%)	0.52	0.37	0.39	0.29	0.30	1.8	1.0
s (%)	0.17	0.12	0.12	0.09	0.10	0.55	0.41

ff – fenoltalein, tp- timolplavo, btp – bromtimolplavo, Kond – konduktometrija, pH – pH-metrija
 μ – srednja vrednost određenog procentnog sadržaja u uzorku, σ – standardna devijacija, s – standardna greška

Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da su sve metode acido-bazne titracije preciznije od direktne jodimetrije (koja spada u grupu oksido-redukcionih titracija), dok je poslednja preciznija od obe ispitivane elektrohemijske metode za određivanje završne tačke titracije. Dakle, svaka od metoda acido-bazne titracije uz indikator (alkalimetrijskih metoda) ima manju standardnu devijaciju i manju standardnu grešku srednje vrednosti,

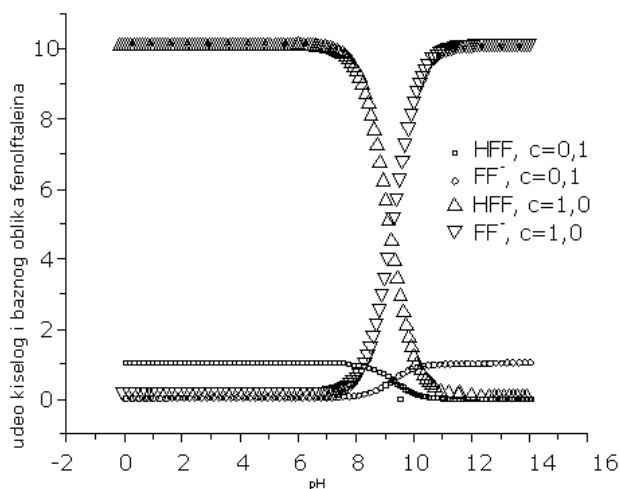
Slika 2. Konduktometrijska i pH-metrijska titraciona kriva za titraciju askorbinske kiseline rastvorom NaOH

Figure 2. Conductometric and pH-metric titration curves for ascorbic acid titration with sodium-hydroxide solution

na osnovu čega bi se moglo zaključiti da su sve četiri metode skoro jednako upotrebljive za ovakvu vrstu određivanja. Međutim, potrebno je i razmatranje korektnosti primene ovih metoda sa hemijskog aspekta.

Veća preciznost titracije uz timolplavo i bromtimolplavo može se objasniti time što su oni za razliku od fenolftaleina dvobojni indikatori, sa prelazom boje iz žute u plavu koji se mnogo lakše opaža od prelaza fenolftaleina. Loši rezultati elektrohemijskih metoda mogu se objasniti nepravilnim funkcionisanjem mernih uređaja i malom rezolucijom.

Na osnovu vrednosti pK_1 i pK_2 askorbinske kiseline može se pokazati da je ekvivalentna tačka acido-bazne titracije askorbinske kiseline jakom bazom na $pH = 7.87$ (Savić i Savić 1989). Na osnovu ovoga može se objasniti odstupanje rezultata titracije pri 0.1% fenolftaleinom čiji se prelaz boje dešava u intervalu pH 8.0-9.8. Iz iznesenog sledi da se u ovom slučaju javlja zakasnela završna tačka. Kako boja rastvora jednobojnog indikatora zavisi samo od koncentracije obojenog oblika indikatora, sledi da će se pri većim koncentracijama fenolftaleina promena boje ranije uočiti, što se vidi na slici 3.



Slika 3.
 Raspodela kiselog i baznog oblika 0.1% i 1.0% fenolftaleina u rastvoru (promena boje je na strmom delu krivih)

Figure3.
 Distribution of acid and base phenolphthaleine forms in the solution

Za razliku od jednobojnih indikatora, boja rastvora dvobojnih indikatora zavisi od odnosa koncentracija kiselog i baznog oblika. Iz tog razloga povećanjem ukupne koncentracije dvobojnog indikatora dobija se samo intenzivnija boja rastvora. Ovo objašnjava odstupanje rezultata titracije uz timolplavo čiji se interval promene boje nalazi u opsegu pH 8.0-9.6 pa se, kao i u slučaju 0.1% fenolftaleina, javlja zakasnela završna tačka i ova metoda je opterećena većom sistematskom greškom. S druge strane, bromtimolplavo ima interval promene boje u opsegu pH od 6.0 do 7.6 pa se u

ovom slučaju javlja preuranjena završna tačka titracije. Međutim, kako se prelaz boje javlja na uzlaznom delu titracione krive, a sama tehnika titracije uz dvobojni indikator zahteva da se prelaz boje izvrši u potpunosti, moguće je objasniti dobro slaganje acido-bazne titracije uz bromtimolplavo kao indikator i standardne metode.

Zaključak

Iz rezultata proizilazi da se mogu predložiti dve alternativne metode za kvantitativno određivanje askorbinske kiseline i to: acido-bazna titracija natrijum-hidroksidom uz 1% fenolftalein i acido-bazna titracija natrijum-hidroksidom uz bromtimolplavo kao indikator. Međutim, za čiste uzorke askorbinske kiseline acido-bazna titracija bi se mogla pokazati kao bolja metoda od standardne jer se askorbinska kiselina u rastvoru vrlo brzo oksiduje vazдушnim kiseonikom, pa se oksidovani deo uzorka ne može odrediti standardnom jodimetrijskom metodom. S druge strane, dehidroaskorbinska kiselina ima $pK = 4.9$ (Kriss, Kubarova 1976) što znači da je jača od askorbinske kiseline i acido-baznom titracijom određujemo ih u smeši. Kao mogućnost za dalja istraživanja predlaže se provera poslednjeg tvrđenja i dalje ispitivanje mogućnosti određivanja završne tačke titracije elektrohemijskim metodama (konduktometrija, pH-metrija i potencijometrija).

Zahvalnost. Posebnu zahvalnost dugujemo Igoru Paštiju, našem mentoru i mladem saradniku na seminarima hemije, za veliku pomoć pri izradi projekta i statističkoj obradi rezultata. Takođe se zahvaljujemo dr Denisu Žilinu koji je pratio rad svih polaznika i ukazivao unapred na moguće propuste pri izradi projekata.

Literatura

- Ašperberg S. 1978. konduktometrija. U *Laboratorjski priručnik* (ed. I. Filipović i P. Sabioncello). Zagreb: Tehnička knjiga
- Guyton A, Hall J. 2003. *Medicinska fiziologija*. Beograd: Savremena administracija
- Kriss E., Kurbatova G. 1976. *Zh. Neorg. Khim.*, **21**: 2368(1320)
- Milutinović M., Vulović B., 2002. Poređenje kiselinsko-bazne titracije sa jodimetrijskim metodama za određivanje vitamina C. *Petičke sveske*, **54**: 199
- Mirnik M. 1978. Potencijometrijska određivanja. U *Laboratorjski priručnik*, (ed. I. Filipović i P. Sabioncello). Zagreb: Tehnička knjiga
- Ph. Jug. V 2001. *Jugoslovenska farmakopeja 2000*, V izdanje (prilagođeni prevod Evropske farmakopeje). Beograd: Savremena administracija
- Savić J., Savić M. 1989. *Osnovi analitičke hemije, Klasične metode*, III izdanje. Sarajevo: Svjetlost

New Aspects of Applying Acid-base Titrations for Ascorbic Acid Determination

The purpose of this paper was to develop alternative methods for quantitative determination of ascorbic acid based on acid-base titrations. In the paper standard iodimetric titration was compared with the following methods: acid-base titrations with 0.1% phenolphthaleine, 1% phenolphthaleine, thymol blue and bromo-thymol blue as indicators, conductometric and pH-metric titrations.

Statistical analysis of the results showed that every method is more accurate than the standard method, except electrochemical methods. Explanation for the higher accuracy of acid-base titrations with thymol blue and bromo-thymol blue can be found in the fact that they are two-color indicators so they have more obvious color change. The poor results obtained by electrochemical methods may be explained with incorrect functioning of the measuring equipment and low resolution.

Based on the obtained data it is possible to propose two alternative methods for quantitative determination of ascorbic acid: acid-base titration by sodium hydroxide with 1% phenolphthaleine and acid-base titration by sodium hydroxide with bromo-thymol blue as indicator.

