

## C vitamin bomlása

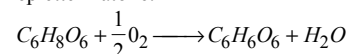
### Aszkorbinsav katalitikus oxidáció kinetikájának vizsgálata voltametriás mérés technikával

#### Bevezetés

Az aszkorbinsav redukív sajátága jól ismert, felhasználása széleskörű. Gyógyszerként terápiás kezelésekben, antioxidánsként ételek, italok fontos adalékaként alkalmazzák.

Közismert, hogy a vízben oldott aszkorbinsav könnyen oxidálódik. Az oxidáció végterméke függ a reakcióközeg pH-jától (képződhet dehidro-aszkorbinsav mellett treonsav, oxálsav, stb. Savas közegben pH=1-2 az oxidáció terméke gyakorlatilag csak dehidro-aszkorbinsav.)

A reakció az alábbi képlettel írható le:



A reakció viszonylag lassan megy végbe. Többértékű fémionok lánccmechanizmust indítanak meg, a reakciót katalizálják. A reakciót jelentősen befolyásolják a vizes oldatban jelenlévő ionok, gyökionok, szabad gyökök

#### A mérés elve

A feladat megoldásához tekintsünk át néhány, a reakció kinetikáját érintő megfontolást.

A homogén katalízisre vonatkozó legfontosabb kinetikai összefüggéseket vizsgáljuk meg. Tekintsük a következő, nem katalitikus reakciót.



A „K” jelű katalizátor hatására a következő reakció játszódik le:

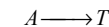


Látható, hogy az eredetileg másodrendű kinetika katalizátor jelenlétében harmadrendűvé válik. Mivel a kémiai átalakulás során mindkét folyamat lejátszódik, ezért a teljes sebességi egyenletben a két részfolyamat sebességének az összege lesz:

$$v = v_1 + v_2 = k_1[A][B] + k_2[A][B][K] = (k_1 + k_2[K])[A][B]$$

A fenti sebességi egyenletben a "látszólagos sebességi állandó"  $k_1 + k_2[K]$  nem állandó, hanem függ a katalizátor koncentrációjától. Mivel  $k_2[K]$  minden esetben pozitív, ezért a sebesség növekszik. Katalízisről általában csak akkor beszélünk, ha  $k_2[K] \gg k_1$ , azaz a sebességmeghatározó folyamat a katalizátor koncentrációjától függ. A katalízis mértékére felvilágosítást adó  $k_2$  sebességi állandót meghatározhatjuk, például úgy, hogy változó katalizátor koncentráció mellett mérjük meg a másodrendű folyamat látszólagos sebességi állandóját. A katalizátor nélküli reakció kinetikájából  $k_1$ , katalizátor jelenlétében felvett kinetikából pedig  $k_1 + k_2[K]$  érték kapható meg. Így a katalizátor koncentráció ismeretében  $k_1$  és  $k_2$  numerikus értéke meghatározható.

Ahhoz, hogy a **koncentrációk időbeli** változását meghatározhassuk, a sebességi egyenletet meg kell oldanunk. Matematikai szempontból a legegyszerűbb kinetikai egyenlet az elsőrendű folyamat egyenlete, mert ebben az időn kívül csak egyetlen változó (koncentráció) van. Az elsőrendű kinetika általánosított egyenlete a következő:



azaz, az A komponensből a T jelű termék képződik.

A sebességi egyenlet:

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[T]}{dt} = k[A]$$

A fenti egyenletből látszik, hogy két lehetőségünk van. Meghatározhatjuk A fogyását vagy T képződését a kinetikáját. Vizsgáljuk meg A fogyását! Tegyük fel, hogy a  $t = 0$  kezdeti időpontban A koncentrációja  $[A]_0$ . A fenti differenciálegyenletet integrálással oldhatjuk meg az ismert módon:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{dt} = -k \int_0^t dt$$

A megoldás:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \quad \text{illetve} \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

Elsőrendű reakciónál a koncentráció az idő függvényében exponenciálisan, a koncentráció logaritmusában pedig lineárisan csökken.

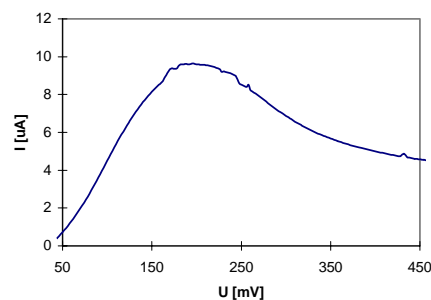
A  $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$  egyenlet segítségével eldönthetjük, hogy egy adott reakció elsőrendű-e. Ez a

legegyszerűbben grafikus úton végezhető el úgy, hogy ábrázoljuk  $\ln[A]$ -t az idő függvényében és megállapítjuk, hogy a mérési pontok egyenesre esnek-e. Egyenes esetén a reakció elsőrendű, a meredekségből pedig meghatározható a sebességi állandó numerikus értéke.

#### Feladat:

Az aszkorbinsav koncentrációjának meghatározásával követjük nyomon bomlási folyamatát az idő függvényében. A szakirodalom szerint C vitaminmérésre számos lehetőség áll rendelkezésünkre, amelyek közül napjainkban a leggyakrabban alkalmazott a titrimetriás, spektrofotometriás, amperometriás és voltametriás módszerek.

Az aszkorbinsav koncentrációját a gyakorlat során voltametriás módszerrel határozzuk meg. A mérést Radelkis gyártmányú Multi Function Routine Polarograph OH 107 készülék segítségével végezzük. Munkaelektrodként szénpaszta, referencia elektrodként virtuális Ag/AgCl elektródot alkalmazunk. Mérőcella alkalmas térfogatú, 25-50 ml térfogatú mágneses keverővel ellátott üveg főzőpohár. A készülék helyes beállításával, aszkorbinsav oldat mérésére az 1. ábrán látható voltammogram készíthető. (A készülék működési leírása a készülék mellett megtalálható.)



1. ábra Az aszkorbinsav voltammogramja

## 2./ A gyakorlat leírása

### a./ Szükséges oldatok

0.1M NaCl tartalmú 0.25M foszfát puffer (PBS)

25 ml 100 mM aszkorbinsav (AA) oldat - mindig frisset készítünk, térfogata 25 ml.

CuSO<sub>4</sub> oldat (katalizátor)

### b./ Kalibrációs görbe készítéséhez a mérés

25 ml-es főzőpohárban 10 ml 0,1 M foszfát puffert mérünk, amelynek voltammogramját elkészítjük. 30 µl 100 mM AA oldatot adunk hozzá és mágneses keverő segítségével alaposan megkeverjük. A keverést leállítjuk. Újabb voltammetriás mérést végzünk. Az oldathoz további 20 µl 100 mM AA oldatot adunk és az eljárást megismételjük. A kalibrációs görbéhez 5-7 pontra van szükség, az eljárást összesen 5-7 alkalommal megismételjük.

### c./ Bomlási folyamatok vizsgálata

A reakcióedénybe 100 ml PBS-t mérünk, és az aznapra megadott Katalizátor mennyiségeket mérünk be. A lombikokat a feladatlapon megadott hőmérsékletre állítjuk a termosztátot helyezzük. Az oldat állandó oxigén szintjét levegő buborékolatással biztosítjuk (egyben a kevertetését is). A lombikot lefedjük (párolgási veszteség elkerülése) (A hőfok kiegyenlítődéskb. 25 perc, emiatt ezt a műveletet a még a kalibrációs vizsgálatok előtt végezzük el.). A feladatlapon megadott térfogatú 100 mM AA oldatot a bomlási vizsgálat sor megkezdésekor mérjük be.

### A gyakorlat kivitelezése

#### Előkészületek a katalitikus bontáshoz és kalibráció

- A 25 ml 100mM aszkorbinsav oldatot (AA) elkészítjük és a méréshez a hiányzó oldatot is, ha szükséges.
- 100 ml alapoldatot bemérünk a kettősfalú reakcióedénybe, amelyből
- 10 ml-t 25 ml-es főzőpohárba pipettázunk.

- A feladatlapon megadott katalizátor mennyiséget mikropipettával hozzáadjuk a reakcióedényben lévő 90 ml alapoldathoz, amelyet levegőbuborékolatással összekeverünk. A levegőpumpát leállítjuk és
- A Cu<sup>2+</sup> tartalmú oldatból 10 ml -t 25 ml-es főzőpohárba pipettázunk.
- A reakcióedény nyílásait lefedjük.
- A termosztát hőmérőjét a megadott hőmérsékletre állítjuk és a készülék bekapcsolásával megkezdjük a reakcióedény adott hőfokú termosztálását. Időnként a termosztát ellenőrző hőmérő állását leolvassuk.
- Bekapcsoljuk a Radelkis gyártmányú Multi Function Routine Polarograph OH 107 készüléket.
- A mágneses keverőrudat és az elektródokat az alapoldatot tartalmazó mérő cellába helyezzük.
- Az író tollat beállítjuk.
- Rövid ideig (10 s) tartó keverés után, a keverőt leállítva, az alapoldat voltammogramját elkészítjük -0.05 és +1.0 V között.
- 30µl -es adag AA oldat hozzáadásokkal az előző lépést 5-ször megismételjük. (Előfordul, hogy célszerű ugyanannak az oldatnak a voltammogramját magasabb érzékenységen is megismételni.) A felvétel érzékenységét a regisztrátumra minden mérésnél felírjuk.

#### Katalitikus bontás

- A levegőbuborékolatást megkezdjük.
- Elkészítjük a mintavető kis edényeket, üvegre író tollal megjelöljük (0, 1, 2, ...) azokat.
- A reakcióedényben lévő oldathoz pipettával 1 ml AA oldatot adunk.
- Rövid ideig (10 s) tartó keverés után a t=0 időhöz tartozó 5 ml mintát a mintavető kis edénybe mérjük.
- A minta voltammogramját azonnal elkészítjük., a hozzá tartozó mintaszámot, a felvétel érzékenységét a regisztrátumra felírjuk.
- Az összetartozó mitalszám és mintavételi időpont párokat táblázatba írjuk.
- Mérés után az elektródokat az oldatból kivesszük és szűrőpapírral a folyadékcseppeket leitatjuk.
- 10 perc után a következő 5 ml mintát a mintavető kis edénybe mérjük. A minta voltammogramját ismét azonnal elkészítjük ..... ( Az egyes mérések között győződünk meg arról, hogy a Reset gombot alkalmaztuk, az elektródokat az oldatból kivettük és szűrőpapírral a folyadékcseppeket leitatjuk.)
- A felvételek számát addig folytatjuk, míg az alapvonalhoz hasonló voltammogramot regisztrálunk.

#### Ellenőrző lépések

- Felvesszük újra az alapoldat voltammogramját.
- Felvesszük a Cu<sup>2+</sup> tartalmú alapoldat voltammogramját

**A gyakorlat befejezése**

1. Termosztát kikapcsolása
2. Levegőpumpa kikapcsolása
3. MF RP OH-107 kikapcsolása
4. Elektroódok deszt.vizes lemosása (szárazon tároljuk)
5. A reakcióedény biztonságos elhelyezése az asztalon
6. Az üvegeszközök elmosása, deszt.vizes öblítése

**3/ A mérési eredmények és kiértékelése**

a./ Kalibrációs görbe adatai

#	AA konc. [mM]	Áram változás [μA]	Áram [μA]	Megjegyzés
1				

- a voltammogramok kiértékelése: az áram maximumok magasságát megmérjük, értékét az alkalmazott érzékenység figyelembevételével meghatározzuk.

b./ A bomlási folyamatok mérési eredményei

#	Idő [óra, perc]	Reakció idő [perc]	Áram változás [μA]	Megjegyzés
1				

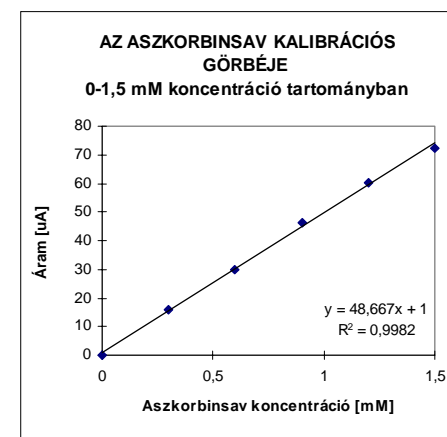
**Beadandó**

- a./ Kalibrációs görbe
- b./ Sebességi állandók/állandók

Felkészülés: Atkins III. A kémiai reakciók sebessége

Példa az elkészítéshez

#	AA konc. [mM]	Áram változás [μA]	Megjegyzés
1	0,3	14,4	Kal
2	0,6	30,0	Kal
3	0,9	46,5	Kal
4	1,2	60,0	Kal
5	1,5	72,5	Kal



#	Idő [óra, perc]	Reakció idő [perc]	Áram változás [μA]	lnA[μA]	Megjegyzés
1	17.12	0	57	4.04	
2	17.22	10	52	3.95	
3	17.31	20	43	3.76	
4	17.41	30	30	3.40	
5	17.52	40	17	2.83	
6	18.00	50	11	2.30	
7	18.10	60	11	2.30	
8	18.20	70	5		
9	18.25	75			
	18.30	80			
	18.40	90			