

## C vitamin bomlása

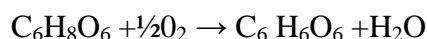
### Aszkorbinsav katalitikus oxidáció kinetikájának vizsgálata voltammetriás mérés technikával

#### 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:

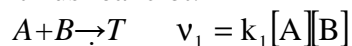


A reakció viszonylag lassan megy végbe. Többértékű fémionok lánccmechanizmust indítanak meg, a reakciót katalizálják. A reakciót jelentősen befolyásolják a vizes oldatban jelenlévő ionok, gyökionok, szabad gyökök.

#### 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

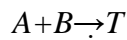


Látható, hogy az eredetileg másodrendű kinetika katalizátor jelenlétében harmadrendűvé válik. Mivel a kémiai átalakulás során mindkét folyamat lejátszódik, ezért a teljes sebességi egyenletben a két részfolyamat sebességének az összege lesz:

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

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 képződésének 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 logaritmus pedig lineárisan csökken.

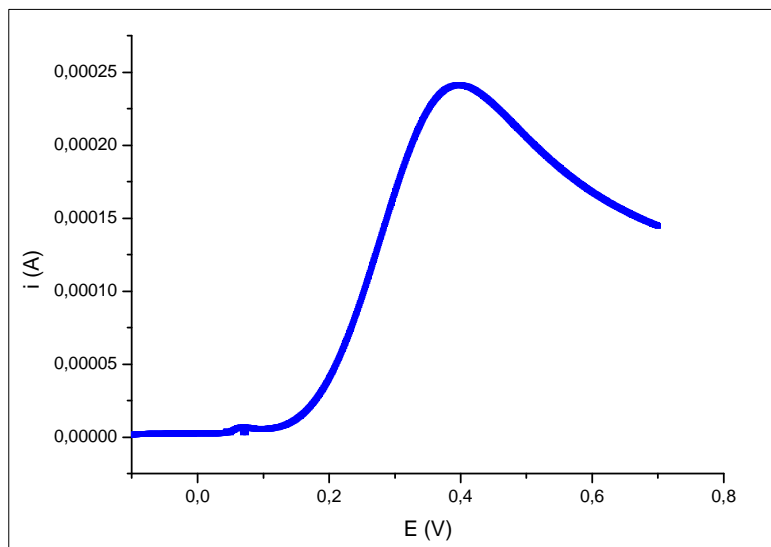
A  $\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -kt$  egyenlet segítségével eldönthetjük, hogy egy adott reakció elsőrendű-e. Ez a legegyszerűbben grafikus úton végezhető el úgy, hogy ábrázoljuk  $\ln[A]$ -t az idő függvényében és megállapítjuk, hogy a mérési pontok egyenesre esnek-e. Egyenes esetén a reakció elsőrendű, a meredekségből pedig meghatározható a sebességi állandó numerikus értéke.

### Feladat:

Az aszkorbinsav koncentrációjának meghatározásával követjük nyomon a bomlás folyamatát az idő függvényében. A szakirodalom szerint C-vitamin mérésre számos lehetőség áll rendelkezésünkre, amelyek közül napjainkban a leggyakrabban alkalmazott a titrimetriás, spektrofotometriás, amperometriás és voltammetriás módszerek.

Az aszkorbinsav koncentrációját a gyakorlat során voltammetriás módszerrel határozzuk meg. A mérést eDAQ potenciosztát készülék segítségével végezzük. **Ehhez a méréshez szükséges elektrokémiai ismeret, a Szilárd elektródos voltammétria című gyakorlat leírásában megtalálható.** (Vegyék észre aszkorbinsav esetére a paracetamol irreverzibilis viselkedésének hasonlóságát.)

Munkaelektrodként szénpaszta elektródot, referencia elektródként Ag/AgCl elektródot alkalmazunk. A 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 működtetési leírása a munkaasztalon megtalálható.)



1.ábra Az aszkorbinsav voltammogramja

## 2./ A gyakorlat leírása

### a./ Szükséges oldatok

0.1M NaCl oldat

25 ml 100 mM aszkorbinsav (AA) oldat - mindig frissen 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 NaCl oldattal mérünk, amelynek voltammogramját elkészítjük. 30µl 100 mM AA oldatot adunk hozzá és mágneses keverő segítségével alaposan megkeverjük. A keverést leállítjuk. Újabb voltammetriás mérést végzünk. Az oldathoz további 30µl 100 mM AA oldatot adunk és az eljárást megismételjük. A kalibrációs görbéhez 7 pontra van szükség, az eljárást összesen 7 alkalommal megismételjük.

### c./ Bomlási folyamatok vizsgálata

A reakcióedénybe bemért 80 ml 0.1M NaCl oldat és az aznapra megadott Katalizátor mennyiségeket mérünk be. A termosztátot a megadott hőmérsékletűre állítjuk. Az oldat állandó oxigén szintjét levegő buborékolatással biztosítjuk (a buborékolatás egyben a kevertetésről is gondoskodik). A reakcióedényt lefedjük ezzel csökkentjük a párolgási veszteséget. (A hőfok kiegyenlítődés kb. 25 perc, emiatt ezt a műveletet még a kalibrációs vizsgálatok előtt végezzük el.) A 100 mM AA oldatot, közvetlenül a bomlási folyamat megkezdése előtt mérjük csak be.

## A gyakorlat kivitelezésének részletes leírása

### *Előkészületek a kalibrációhoz és a katalitikus bontáshoz*

- 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 egy 25 ml-es főzőpohárba pipettázunk
- A feladatlapon megadott katalizátor mennyiséget mikropipettával hozzáadjuk a reakcióedényben lévő 90 ml alapoldathoz, amelyet levegőbuborékolattal összekeverünk. A levegőpumpát leállítjuk.
- A reakcióedényben lévő  $\text{Cu}^{2+}$  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.
  
- A szénpaszta elektród felületét megújítjuk.
- A szénpaszta elektródot csak a mérés idejére merítjük az oldatba.
  
- Bekapcsoljuk az eDAQ készüléket és megnyitjuk az ECHEM mérőprogramot.
- Az ECHEM mérőprogramból a *technique* alatt felsorolt mérőmódszerek közül *linear sweep voltammetry-t* kiválasztjuk a mérési paramétereket (potenciál ablak: pl, indulási potenciál-0.2V, végpotenciál 0.8V, pásztázási sebesség pl. 0.1 V/s) beállítjuk.
- Néhány felvételt készítünk. Ezzel begyakoroljuk a készülék használatát és korrigáljuk a beállítást a legalkalmasabbra.
- Az elektródokat alaposan lemossuk.
  
- Most, a korábban elkészített 10 ml NaCl alapoldatot tartalmazó 25 ml-es főzőpoharat véve, elkezdjük a kalibrációs görbe felvételéhez szükséges méréseket. Felvesszük az alapoldat lineáris pásztázóvoltammogramját.
- A mágneses keverőrudat és az elektródokat az alapoldatot tartalmazó mérő cellába helyezük
- A következő mérési pont felvételéhez 30  $\mu\text{l}$  100mM aszkorbinsav oldatot pipettázunk, alaposan megkeverjük
- Rövid ideig (10 s) tartó keverés után, a keverőt leállítva, az alapoldat voltammogramját elkészítjük
- 30 $\mu\text{l}$  -es adag AA oldat hozzáadásokkal az előző lépést 6-szor megismételjük.
- Figyeljünk az érzékenység- *Range*- megfelelő beállítására

### **Katalitikus bontás**

- A levegőbuborékolattal megkezdjük kevertetés céljából.
- Előkészítjük a mintavevő kis edényeket,
- A reakcióedényben levő oldathoz pipettával 1 ml AA oldatot adunk.
- Rövid ideig (10 s) tartó keverés után a  $t=0$  időhöz tartozó 5 ml mintát a mintavevő kis edénybe mérjük.

- A minta voltammogramját azonnal elkészítjük, megfelelően jelöljük.
- Az összetartozó mintaszám 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 mintavevő kis edénybe mérjük. A minta voltammogramját ismét azonnal elkészítjük ....
- A felvételeket 10 percenként a bomló reakcióelegy vizsgálatával folytatjuk (6 pontot veszünk fel) kb, 1 órán át.

### Ellenőrző lépések

- Felvesszük újra az alapoldat voltammogramját. Megvizsgáljuk van-e emlékező effektus.
- Felvesszük a  $\text{Cu}^{2+}$  tartalmú alapoldat voltammogramját, megvizsgáljuk, hogy a katalizátor milyen jelet ad, zavarja-e a voltammetriás mérést.

### A gyakorlat befejezése

1. Termosztát kikapcsolása
2. Levegőpumpa kikapcsolása
3. eDAQ készülék kikapcsolása
4. Elektródok 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 táblázatosan

#	AA konc. [mM]	Aram változás [ $\mu\text{A}$ ]	Áram [ $\mu\text{A}$ ]	Megjegyzés
1				

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

b./ A bomlási folyamatok mérési eredményei

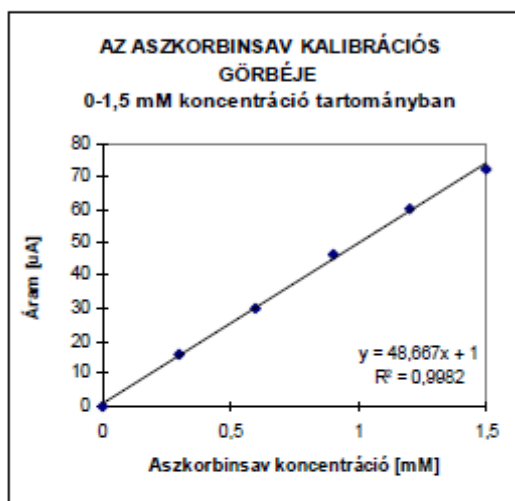
#	Idő [óra, perc]	Reakció idő [perc]	Áram változás [ $\mu\text{A}$ ]	Megjegyzés
1				

### Beadandó

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

Példa az elkészítéshez

#	AA konc. [mM]	Áram változás [ $\mu$ A]	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 [ $\mu$ A]	lnA [ $\mu$ A]	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			

Felkészülés: Atkins III. A kémiai reakciók sebessége fejezetből