

Úloha č. 8. Bromátometrické stanovení obsahu vitamínu C

Princip

V kyselém prostředí je bromičnan draselný silným oxidačním činidlem a je redukován redukujícími látkami až na bromid:

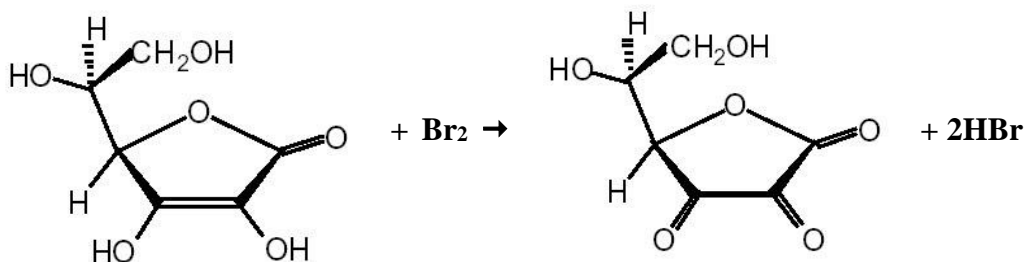


Jakmile je redukující látka úplně zoxidována, reaguje nadbytečný bromičnan s bromidem vzniklým v roztoku během titrace a uvolní se elementární brom:



Konec titrace se projeví slabým zežloutnutím roztoku vlivem vyloučeného bromu. Tento barevný přechod však není dostatečně výrazný, proto se k titrovanému roztoku přidává jako indikátor metylová oranž nebo metylová červeň. Po dosažení bodu ekvivalence vyloučený elementární brom tato barviva oxiduje a titrovaný roztok se odbarví, přičemž tato barevná změna je nevratná.

Stanovení kyseliny askorbové se provádí v kyselém roztoku, ke kterému byl předem přidán bromid. Tak se od počátku titrace generuje elementární brom, který následně reaguje s kyselinou askorbovou dle rovnice:



Kyselina L-askorbová
(2,3-endiol-4-lakton L-threo-
hexuloseonové kyseliny)

Kyselina dehydro askorbová
(2,3-dioxo-4-lakton L-threo-hexuloseonové
kyseliny)

Po zreagování veškeré kyseliny askorbové obsažené v analyzovaném roztoku nadbytečný brom zoxiduje přidávaný indikátor a titrovaný roztok se odbarví.

Odměrný roztok KBrO₃ je stálý, jedná se o primární standard. Standardizace se v této úloze tedy neprovádí a přesná koncentrace odměrného roztoku se vypočítá z přesné navážky KBrO₃.

Chemikálie a činidla:

KBrO₃ p.a. (primární standard)

indikátor metylová oranž (MO), 0,1% roztok ve vodě

vodný roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci cca 5 mol/l

2% vodný roztok KBr,

Pracovní postup

1. Příprava odměrného roztoku KBrO_3

Vypočítá se navážka KBrO_3 potřebná pro přípravu 100 ml roztoku KBrO_3 o koncentraci přibližně 0,015 mol/l. Navází se s přesností ± 0.1 mg (tj. na analytických vahách) navážka primárního standardu KBrO_3 blízká vypočtené navážce, rozpustí se v potřebném množství destilované vody a kvantitativně se převede do 100ml odměrné baňky. Odměrná baňka se doplní destilovanou vodou po rysku a dokonale promíchá. Z hodnoty skutečné navážky KBrO_3 se vypočítá skutečná koncentrace připraveného odměrného roztoku:

$$C_{\text{KBrO}_3} = \frac{m_{\text{KBrO}_3}}{M_{\text{KBrO}_3} \cdot V}$$

kde:

m_{KBrO_3} - navážka primárního standardu KBrO_3 [g],

M_{KBrO_3} - molární hmotnost KBrO_3 [g/mol],

V - objem připraveného odměrného roztoku [$100 \cdot 10^{-3}$ l],

c_{KBrO_3} - koncentrace KBrO_3 v připraveném odměrném roztoku [mol/l].

2. Slepý pokus

Do 100ml titrační baňky se odměří cca 25 ml destilované vody, přidá se 10 ml 5M HCl, 5 ml 2% roztoku KBr a 2-3 kapky indikátoru methylovanž. Titruje se odměrným roztokem KBrO_3 do bodu ekvivalence, tj. do okamžiku, kdy se původně oranžovo-červený roztok se změnil na bezbarvý. Pozor, je nutno titrovat pomalu a po přidání každé kapky odměrného roztoku KBrO_3 chvíli počkat (cca 5 – 10 s), zda nenastane odbarvení. U slepého pokusu nastává odbarvení zpravidla již po první kapce KBrO_3 . Slepý pokus slouží ke zjištění spotřeby titračního činidla v nepřítomnosti vzorku (např. na oxidaci indikátoru). V případě, že slepý pokus nebude nulový (či zanedbatelně malý vzhledem na experimentální chybu) je vhodné jeho spotřebu odečíst od spotřeby při stanovení vzorku a tak získat spotřebu odpovídající pouze vzorku.

3. Vlastní stanovení vitamínu C v tabletě Celaskonu (pevném vzorku)

Vzorek (tableta Celaskonu) se zváží na analytických vahách s přesností na $\pm 0,1$ mg (vážení provádějte diferenční metodou - např. zvažte váženku s tabletou, zaznamenejte hmotnost m_1 , pak zvažte prázdnou váženku, zaznamenejte hmotnost m_0 , hmotnost tablety vypočtete jako rozdíl $m_1 - m_0$). Poté se vzorek rozpustí ve 100ml titrační baňce v cca 25 ml destilované vody (roztok zůstane kalný, neboť tableta obsahuje nerozpustná plnidla, která však neruší vlastní stanovení), přidá se 10 ml 5M HCl, 5 ml 2% roztoku KBr a 2-3 kapky indikátoru methylovanž. Titruje se odměrným roztokem KBrO_3 do bodu ekvivalence, tj. do okamžiku, kdy se původně oranžovo-červený roztok změnil na bezbarvý. Jelikož reakce indikátoru s titračním činidlem je poměrně pomalá a navíc nevratná, je třeba titrovat po jednotlivých kapkách, aby nedošlo v lokálním přebytku titračního činidla k předčasnému odbarvení indikátoru, nebo naopak k přetitrování vlivem malé rychlosti indikační reakce.

Obsah vitamínu C v analyzovaném vzorku se vypočítá dle vztahu:

$$p = 3 \cdot M \cdot (A - A_0) \cdot C_{\text{KBrO}_3} \cdot \frac{100}{m}$$

kde:

p - obsah vitamínu C v analyzovaném vzorku [hm.%],

M - molární hmotnost vitamínu C (kyseliny askorbové) [176,12 g/mol],

- A** - spotřeba odměrného roztoku KBrO_3 při titraci vzorku [l],
A₀ - spotřeba odměrného roztoku KBrO_3 při slepém pokusu [l],
C - koncentrace odměrného roztoku KBrO_3 , vypočtená v bodě 1 [mol/l],
m - navážka vzorku (tj. hmotnost tablety Celaskonu) [g].

Protože jsou v úloze analyzovány dvě tablety, uveďte výsledek ve formě tabulky obsahující hmotnosti tablet, spotřeby, absolutní množství kyseliny askorbové v tabletě (mg) a její procentuální obsah.

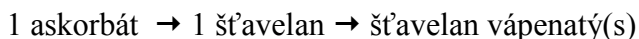
Doplňkové příklady:

1. Určete, kolik elektronů odevzdala 1 molekula kyseliny askorbové při reakci s bromem dle rovnice uvedené v principu. Kolik elektronů by odevzdala kyselina askorbová při úplné oxidaci na CO_2 ? Kolik elektronů odevzdá ethanol při oxidaci na kyselinu octovou?

2. Jaká bude hodnota pH roztoku, který připravíme zředěním 4 ml 36% HCl ($\rho_{36\% \text{HCl}} = 1,18 \text{ g/ml}$) na celkový objem 1000 ml?

3. Obsah kyseliny askorbové ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) v pomerančovém džusu byl stanovován oxidací kyseliny askorbové na dehydroaskorbovou kyselinu ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) pomocí známého přídatku I_3^- (jod ve vodném roztoku alkalického jodidu) a zpětnou titrací stechiometrického přebytku I_3^- pomocí $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. K 5 ml vzorku přefiltrovaného pomerančového džusu bylo přidáno 50,0 ml 0,01023M I_3^- . K vytitrování přebytku jodu bylo zapotřebí 13,82 ml 0,07203M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (indikátor škrobový maz). Vypočítejte obsah kyseliny askorbové ve vzorku pomerančové šťávy v mg/100ml.

4. Nadměrné užívání askorbátu může mít negativní dopady. Askorbát se v těle částečně metabolizuje na šťavelan, ten potom může ve formě své nerozpustné vápenaté soli vytvářet ledvinové kameny. Vypočítejte jak velký ledvinový kámen (mg) může stechiometricky vzniknout po roce užívání 3 tablet vitamínu C (100 mg) denně za předpokladu 5% konverze podle schématu:



5. Odvoďte a podrobně vysvětlete vzorec pro výpočet obsahu kyseliny askorbové v tabletě, který je uvedený v bodě 3 pracovního postupu.

6. Vypočítejte, jakou hodnotu pH má titrovaný roztok při slepém pokusu před zahájením titrace (tj. roztok vzniklý smícháním 25 ml destilované vody, 10 ml 5M HCl a 5 ml 2% roztoku KBr). Kolik ml 0,1M roztoku silné zásady by bylo potřeba pro neutralizaci tohoto roztoku?

poznámka k řešení: S ohledem na vysokou koncentraci HCl v tomto příkladu je nutno hodnotu pH počítat z aktivity H^+ iontů, nikoliv z koncentrace. Předpokládejte, že hodnota aktivitního koeficientu H^+ iontů při dané iontové síle roztoku je rovna přibližně 0,8.