

## Ćwiczenie 3.

### POTENCJOMETRYCZNE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI KWASÓW W WYBRANYCH NAPOJACH SPOŻYWCZYCH

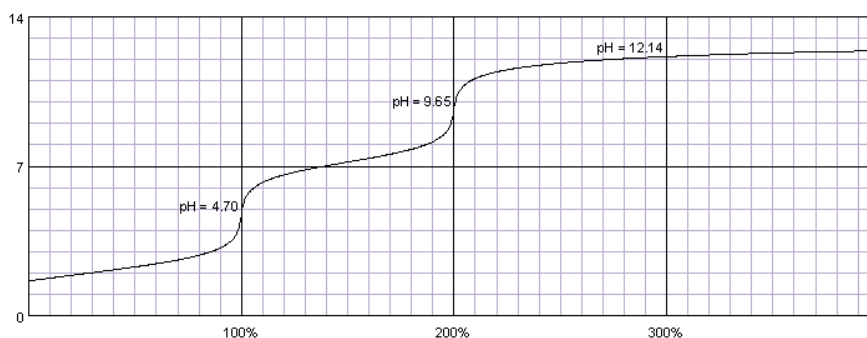
#### WPROWADZENIE:

#### OZNACZENIE ZAWARTOŚCI KWASU W NAPOJACH TYPU COCA-COLA

Coca-Cola to napój bezalkoholowy, wynaleziony przez amerykańskiego farmaceutę, mieszkańca Atlanty, Johna Stytha Pemberton na już w XIX wieku. Coca-Cola miała być lekiem wspomagającym leczenie chorób nerwowych i uzależnień. W 1886 na drodze wielu żmudnych doświadczeń wspomniany aptekarz uzyskał „lek”, którego nazwę wymyślił księgowy Frank Robinson. Już wtedy pomysł marketingowy leżał u podstaw nadania nazwy. Coca-Cola odzwierciedla bowiem nie tylko podstawowy skład napoju, ale także podwójne „C” wydawało się dobrym znakiem reklamowym. Napój wynaleziono 8 maja 1886, a już 28 czerwca tego samego roku Cola została opatentowana. Miała pomagać na ból głowy i depresję, ale też na popularnego kaca. Coca-Colę reklamowano też jako preparat, który oczyszcza krew i "zaróżowia lica". Oryginalny skład Coca-Coli zawierał wyciągi z orzeszków Cola (Extractum Colae fluidum) i liści Coca, stanowiących silne stymulanty (kofeina i kokaina). Ponadto zawierała też skarmelizowany cukier w postaci roztworu wodnego. Na początku XX wieku (w 1903 r.) w recepturze Coca-Coli kokainę zastąpiono wyciągiem z wytrawionych liści Coca. Tym samym, Coca-Cola zniknęła z półek farmaceutycznych i rozpoczęła swoją międzynarodową karierę jako napój orzeźwiający. Aktualny skład Coca-Coli stanowi, w szczególności w kwestii proporcji stosowanych składników, tajemnicę handlową. Wiadomo jednak, że na ten wyjątkowy smak składają się m.in. cytrynian kofeiny, wanilia, aromaty pomarańczy, cytryny, gałki muszkatołowej, cynamonu, kolendry. Dodaje się także ekstrakt z wytrawionych liści Coca, kwas fosforowy (V) lub/i kwas cytrynowy oraz znaczące ilości cukru w postaci karmelizowanego syropu. Coca-Cola doczekała się dziś wielu wariantów smakowych, a także bezcukrowych odpowiedników.

Jednym ze składników Coca-Coli jest kwas fosforowy(V), który jest kwasem trójprotonowym i w roztworach wodnych dysocjuje w trzech etapach.

- ①  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$        $K_{a1} = 7.08 \times 10^{-3}$ ;       $\text{p}K_{a1} = 2.15$
- ②  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$        $K_{a2} = 6.31 \times 10^{-8}$ ;       $\text{p}K_{a2} = 7.20$
- ③  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$        $K_{a3} = 4.47 \times 10^{-13}$ ;       $\text{p}K_{a3} = 12.35$



Wykres krzywej miareczkowania 0.1M roztworu kwasu fosforowego za pomocą 0.1M roztworu mocnej zasady.

Stałe dysocjacji poszczególnych stopni dysocjacji kwasu ortofosforowego różnią się tak znacznie, że podczas miareczkowania otrzymuje się dwa wyraźne skoki SEM dla pierwszego i drugiego etapu dysocjacji. Pierwszy skok SEM odpowiada reakcji ①, drugi reakcji ②. Trzeci skok SEM związany jest z kolei z reakcją neutralizacji całkowitej ③ i jest niewyraźny. Nie jest on wykorzystywany do oznaczeń.

W przypadku obecności w roztworze obok kwasu ortofosforowego, mocnych kwasów, ich jony wodorowe zostają odmiareczkowane razem z pierwszym jonem wodorowym kwasu ortofosforowego. Wówczas, zawartość  $H_3PO_4$  w badanej próbce oblicza się z różnicy objętości titrantu odpowiadającej drugiemu skokowi potencjału (w punkcie końcowemu miareczkowania  $V_{PK2}$ ) i  $V_{PK1}$  pierwszego skoku potencjału. Jeżeli  $V_{PK2} - V_{PK1} = V_{PK1}$  to znaczy, że kwas ortofosforowy nie był zanieczyszczony innym mocnym kwasem.

### **OZNACZENIE ZAWARTOŚCI KWASU W PRODUKTACH OTRZYMYWANYCH Z SOKÓW OWOCOWYCH**

Dobrze skomponowane soki owocowe są wartościowym produktem żywnościowym. Głównymi składnikami soków są woda i cukry, ale zawierają też bogactwo takich związków jak: różnego rodzaju kwasy owocowe, kwasy fenolowe, flawonole, katechiny, antocyjaniny czy karotenoidy. Uważa się, że regularne spożycie naturalnych napojów owocowych prowadzi do zmniejszenia ryzyka chorób serca i układu krążenia. Z kolei obecność związków działających antymutagennie obniża ryzyko chorób nowotworowych.

Najchętniej kupowanym w Polsce produktem owocowym, zarówno ze względu na cenę jak i walory smakowe, jest sok jabłkowy. Sok ten, z tych samych powodów, dodawany jest także do wielu mieszanek owocowych. Znajdujemy go na półkach sklepowych na przykład jako podstawowy składników tzw. napojów multiwitaminowych. W składzie soku jabłkowego możemy odnaleźć cukry proste tj. glukoza (ok.2%), fruktoza (ok. 4%), natomiast sacharoza stanowi jedynie ok. 1.5 % składu. Kwasy organiczne (ok. 0.5%) reprezentowane są głównie przez kwas jabłkowy (0.45%). Poza tym soki owocowe to bogactwo minerałów takich jak potas ok. (1100 mg/L), wapń (70 mg/L), fosfor (60 mg/L), magnez (40 mg/L). Za działanie antyoksydacyjne soków owocowych odpowiedzialne są z kolei zawarte w nich witaminy oraz polifenole. W sokach występują także aminokwasy takie jak np. asparagina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy czy alanina.

#### CEL ĆWICZENIA:

Zapoznanie się z zasadami miareczkowania potencjometrycznego. Przeprowadzenie analizy zawartości kwasu w wybranych napojach oraz jego identyfikacja.

#### ODCZYNNIKI i APARATURA

1. Mianowany 0.1 M roztwór NaOH
2. Elektroda kombinowana wraz z pH-metrem
3. Pipeta automatyczna (20  $\mu$ L)
4. Pipeta szklana jednomiarowa 5 ml
5. Zlewka 150 ml

## 6. Tryskawka z wodą destylowaną

### OPIS WYKONANIA ĆWICZENIA

Próbka napoju gazowanego wymaga usunięcia dwutlenku węgla. W tym celu ok. 20 ml napoju umieścić w zlewce. Wrzucić kilka kamyczków wrzennych. Całość doprowadzić do wrzenia i podgrzewać przez ok. 5 min. Do miareczkowania pobrać próbkę ostudzoną.

Próbki napojów niegazowanych (soki, wina) nie wymagają wstępnej obróbki.

### MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE

Do zlewki o pojemności 150 cm<sup>3</sup> należy pobrać 5 cm<sup>3</sup> analizowanego napoju. Do pobranej próbki wprowadzamy pręcik magnetyczny i dodajemy ok. 50 ml wody destylowanej. Uruchamiamy mieszadło magnetyczne. W roztworze badanym należy zanurzyć elektrodę, włączyć pH-metr. Dokonujemy odczytu wartości pH oraz siły elektromotorycznej. Do analizowanego roztworu, używając mikropipetora o objętości dozowania 20 μl, porcjami wprowadzamy mianowany roztwór titrantu. Po dodaniu każdej porcji roztworu miareczkującego i zamieszaniu odczytujemy wartości pH oraz siły elektromotorycznej. Miareczkowanie prowadzimy do ok. 5 punktów po przekroczeniu punktu końcowego miareczkowania. Oznaczenie dla każdego z napojów powtarzamy minimum dwukrotnie. Wyniki zapisujemy w tabeli 1 wg wzoru:

Tabela 1

Objętość odczynnika miareczkującego V [cm <sup>3</sup> ]	pH

### OPRACOWANIE WYNIKÓW:

Wyniki należy przedstawić w postaci wykresu miareczkowania pH (lub SEM)= $f(V)$  oraz stosując metodę pierwszej pochodnej  $dSEM/dV=f'(V)$ . Z wykresów, metodami graficznymi, wyznaczyć punkty końcowe PK miareczkowania, z pierwszego metodą stycznych, z drugiego metodą pierwszej pochodnej. Na podstawie ilości zużytego titrantu oraz stechiometrii reakcji należy ustalić zawartość kwasu w analizowanej próbce (w mg/L). Obliczyć średnie arytmetyczne masy kwasu ortofosforowego(V) zawartego w próbce - z wyników otrzymanych metodą stycznych, - z wyników otrzymanych metodą pierwszej pochodnej. Ustalić czy próbka kwasu ortofosforowego(V) była zanieczyszczona mocnym kwasem. Przyjmując gęstość Coca-Coli w przybliżeniu równą 1g/cm<sup>3</sup> oblicz stężenie procentowe kwasu ortofosforowego w próbce.

### Metoda pierwszej pochodnej:

W celu wyznaczenia punktu końcowego miareczkowania PK należy wyliczyć kolejne przyrosty objętości mianowanego roztworu  $\Delta V$  i odpowiadające im przyrosty  $\Delta \text{pH}$  (Tabela 2). Następnie oblicza się stosunek  $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$  i kreśli krzywą w układzie  $(V, \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V})$ . Rzut maksimum krzywej na oś odciętych wyznacza objętość roztworu mianowanego odpowiadającą punktowi końcowemu PK miareczkowania.

Tabela 2

Objętość odczynnika miareczkującego V [cm <sup>3</sup> ]	$\Delta \text{pH}$	pH	$\Delta \text{pH}$	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$

### ZAGADNIENIA DO OPANOWANIA:

1. Potencjometria
2. Miareczkowanie kwasów jedno i wieloprotonowych.
3. Przebieg krzywej miareczkowania w układzie mocny kwas-słaba zasada i odwrotnie.
4. Proste obliczenia z zakresu analizy miareczkowej.