

Fig. 2 - Determinações polarográficas de ácido sulfanílico na presença de 10,0 mg/l de tartarazina e respectivo gráfico de calibração; Concentração de ácido sulfanílico, mg/l: (a) 0; (b) 0,1; (c) 0,2; (d) 0,5.

Bibliografia

- (1) J. A. Rodrigues e A. A. Barros, IX Congresso Ibero-Americano de Electroquímica, Resúmenes de Conferências e Comunicaciones, La Laguna, 1990.
- (2) A. A. Barros, "Controlo Analítico de Corantes Orgânicos Sintéticos em Medicamentos e Cosméticos", Dep. Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1986.
- (3) A. A. Barros, J. A. Rodrigues e Paulo J. Almeida, *Analytica Chimica Acta* (aceite para publicação).

DETERMINAÇÃO POR POLAROGRAFIA DIFERENCIAL DE IMPULSOS DA VITAMINA C APÓS DERIVATIZAÇÃO COM O-FENILENODIAMINA

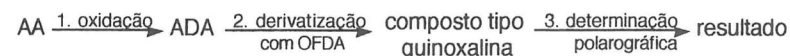
J. A. Rodrigues, Paula Miranda e A. A. Barros
 Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 4000 PORTO, Portugal

A method for the determination of ascorbic acid is described, based on the derivatization of dehydroascorbic acid, (oxidized form of ascorbic acid) with o-phenylenediamine to form a quinoxaline type compound, that is determined using differential-pulse polarography.

A linear range between 10ug/L to 10x10³ug/L was obtained. The method was applied to the determination of ascorbic acid in commercial fruit juices and compared with a established spectrophotometric method.

A reacção entre o ácido dehidro-L-ascórbico (ADA), forma oxidada do ácido L-ascórbico (AA), e a o-fenilenodiamina (OFDA) pode ser utilizada como reacção de derivatização para a determinação de ADA. Com base nesta reacção de derivatização, Deutsch e Weeks¹ desenvolveram um método de determinação fluorimétrica do ácido ascórbico, que ainda hoje é o método recomendado pela AOAC². Por seu lado, Takagi et Al.³, estudaram polarograficamente os produtos resultantes desta reacção de derivatização, tendo concluído que em meio tampão acetato (pH=3,6) surgiam três ondas polarográficas (E_{1/2}= -0,240V; E_{1/2}= -0,412V; E_{1/2}= -0,634V vs. SCE, pH=3,6), correspondentes a três diferentes compostos formados. Segundo estes autores a onda mais catódica é característica do ADA.

Neste trabalho desenvolveu-se um processo de determinação de AA após a oxidação a ADA e condensação com OFDA, de acordo com o seguinte esquema:

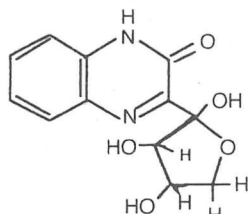


Inicialmente, a oxidação foi efectuada com carvão activado, com base no estudo de Deutsch e Weeks¹. Posteriormente passou a utilizar-se na oxidação uma solução aquosa de N-bromosuccinimida (NBSI), reagente usado por Barakat et Al.⁴. na titulação da vitamina C.

Numa segunda fase, procedeu-se ao estudo das melhores condições de derivatização do ácido-L-ascórbico com a o-fenilenodiamina,

nomeadamente no que diz respeito à influência do pH e da concentração do agente de derivatização.

Por fim, optimizou-se o processo de determinação polarográfica do composto responsável pela onda mais catódica, que segundo Takagi et Al.³ é o composto:



pertencente à classe das quinoxalinas.

RESULTADOS

1. PROCESSO DE OXIDAÇÃO

A utilização de carvão activado para a oxidação de AA revelou-se pouco cómoda por duas razões principais: o processo é relativamente laborioso (implica a filtração das soluções para remover o carvão activado) e o resultado obtido varia com a massa de carvão activado usado.

O uso de solução aquosa de NBSI é muito mais conveniente, sobretudo quanto à simplicidade experimental que introduz, visto tratar-se de uma solução e não haver necessidade de eliminar o excesso de reagente. De facto, apesar da oxidação da OFDA com excesso de NBSI dar origem ao aparecimento de um pequeno pico interferente, o uso de pequeno excesso de NBSI permite contornar o problema.

2. DERIVATIZAÇÃO COM OFDA

Conforme se pode observar na figura1, a velocidade da reacção de derivatização varia com a quantidade de OFDA.

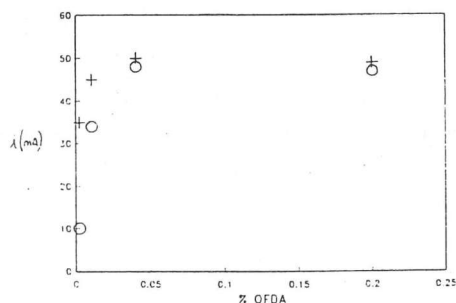


Figura1 - Variação do sinal voltamétrico com a concentração de OFDA, + 15min de reacção de derivatização ; o 2min de reacção de derivatização. (conc. AA=4mg/L)

Verificou-se que a reacção pode ser realizada directamente na célula polarográfica, completando-se rapidamente se for usada uma concentração de OFDA de 0,1% e as seguintes condições de meio: tampão acetato 0,2M, pH=4,5 (condições de meio usadas na análise polarográfica subsequente)

3. DETERMINAÇÃO POLAROGRAFICA

A determinação da quinoxalina resultante do processo de derivatização foi feita por polarografia diferencial de impulsos, tendo-se verificado que o sinal polarográfico se mantinha constante pelo menos por 60 minutos.

Conforme se pode observar na figura 2, a resposta polarográfica varia linearmente com a concentração de ácido ascórbico para concentrações entre 10µg/L e 10x10³µg/L (com variação da quantidade de NBSI usado).

De notar que as ordenadas na origem não são nulas, uma vez que, como se disse anteriormente, o NBSI dá origem a um pequeno pico interferente. Daí que o excesso deste composto deva ser ponderado em função da gama de concentrações de ácido ascórbico a analisar.

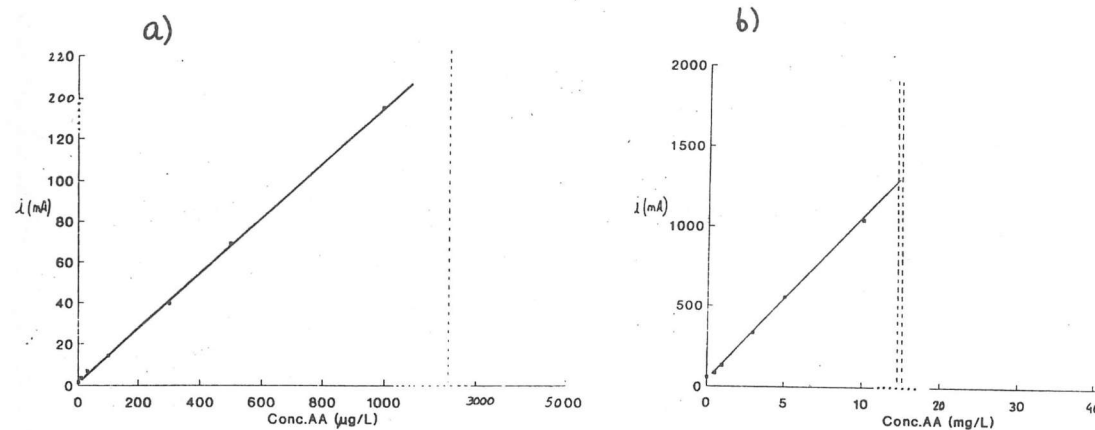


Figura2 - Curvas de calibração de AA. a) Conc. NBSI=2mg/L ; b) Conc. NBSI=20mg/L .

DETERMINAÇÃO DE AA EM SUMOS COMERCIAIS

O método foi aplicado na determinação do teor de vitamina C presente em sumos comerciais. Para o efeito, adicionaram-se directamente para a célula polarográfica:

20,0mL de tampão acetato 0,2M, pH=4,5;

0,25mL de solução de NBSI 2000mg/L;

x mL de solução padrão de AA ou 0,50mL de sumo (sem pré-tratamento) e

5,0mL de solução de OFDA 0,5%.

A avaliação dos resultados foi feita por comparação com os obtidos com um método espectrofotométrico de U.V., com correcção do efeito de matriz^{5,6}.

Conforme se observa na tabela 1, os resultados obtidos através dos dois métodos estão em boa concordância.

Tabela 1 - Resultados obtidos na determinação de AA em sumos comerciais

| | Método polarográfico | Método espectrofotométrico U.V.* |
|--------|----------------------|----------------------------------|
| | mg/L | mg/L |
| Sumo 1 | 211 | 221 |
| Sumo 2 | 208 | 224 |
| Sumo 3 | 212 | 208 |

DISCUSSÃO

Muito embora o AA seja um composto passível de determinação polarográfica directa⁶, o método proposto apresenta várias vantagens, nomeadamente um menor limite de detecção e de determinação e um menor risco de interferência dada a selectividade conseguida através da reacção de derivatização.

Quando comparado com o método fluorimétrico este método também se mostra vantajoso. De facto, apesar de ambos se basearem na mesma reacção de derivatização, o composto que é analisado no método fluorimétrico é de formação muito mais lenta.

Existe ainda a possibilidade de aplicação deste método à determinação simultânea do teor de ácido ascórbico e ácido dehidroascórbico. Para isso basta fazer dois tipos de ensaios, um em que se junta o agente oxidante (NBSI) e outro em que este não é adicionado. No 1º caso obtém-se o sinal da AA+ADA e no 2º caso o sinal da ADA.

BIBLIOGRAFIA

1. Mike J.Deutsch and Cora E.Weeks, J.A.O.A.C., 48, 1248 (1965)
- 2- AOAC Official Methods of Analysis - 14th edition, Association of Official Analytical Chemists, Arlington, 845 - sec. 43069.
3. Mitsuaki Ohmori, Yuji Tsujimoto and Masanosuke Takagi, Bull. Chem. Soc.Jpn.,56,2033 (1983)
4. Mohamed Zaki Barakat, Fathy Abd El-Wahad and Mohamed Mahmoud El-Sadr, Anal.Chem.,27, 536 (1955)
5. Ying-Sing Fung and Shin-Fai Luk, Analyst, 110, 1439 (1985)
6. Ying-Sing Fung and Shin-Fai Luk, Analyst, 110, 201 (1985)
7. J.Lidquist and S.M.Farrods, Analyst, 110, 377 (1975)