

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Vitamin C.

2.1.1. Sejarah Penemuan Vitamin C.

Penemuan vitamin C adalah khas seperti penemuan-penemuan ilmiah lainnya yaitu dimulai dengan anggapan-anggapan yang kabur, beberapa hipotesa, fakta yang menjadi dasar penelitian selanjutnya.

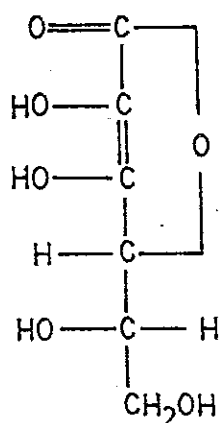
Sejak tahun 1555 penyakit skorbut yang disebabkan karena defisiensi vitamin C telah dikenal orang.

Pada tahun 1927, Szent-Gyorgi berhasil mengisolasi vitamin C dari kelenjar suprarenalis lembu dan juga mengisolasi dari tumbuh-tumbuhan seperti kubis dan jeruk.^{4)} Sejak saat itu orang mengetahui bahwa vitamin C banyak terkandung dalam sayuran yang berwarna hijau dan buah-buahan.

Kemudian pada tahun 1932, Szent-Gyorgi di Eropa dan Waugh King di Amerika menemukan bahwa senyawa ini dapat menyembuhkan penyakit skorbut. Oleh sebab inilah maka vitamin C disebut juga anti skorbut.^{15)}

2.1.2. Struktur dan Sifat Vitamin C.

Rumus molekul vitamin C adalah $C_6H_8O_6$ dengan berat molekul 176,13, dengan struktur seperti gambar pada halaman berikut.

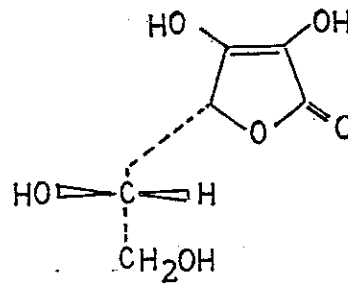
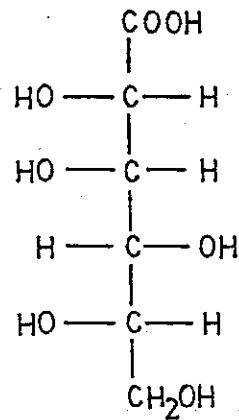
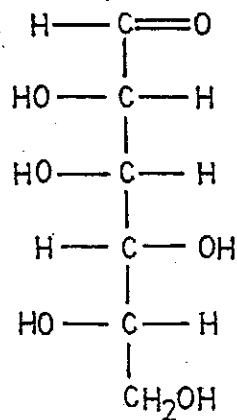


Vitamin C dalam bentuk padat berupa kristal yang tidak berwarna, berbentuk lempeng atau jarum-jarum, tidak berbau. 9) Mencair pada suhu 190° C dengan terdekomposisi. 2) Oleh pengaruh cahaya maka warnanya akan berubah menjadi gelap. Larutannya dalam air mempunyai rasa yang asam. 3)

Satu gram vitamin C dapat larut dalam 3 ml air, 30 ml alkohol, 50 ml alkohol absolut, 100 ml gliserol dan 20 ml propilena glikol. Kelarutannya dalam air panas 80% pada 100° C dan 40% pada 45° C. Tidak larut pada eter maupun kloroform. 9)

Larutan encer vitamin C mempunyai sifat asam dengan pH sama dengan 3, dimana sifat asam ini disebabkan karena ionisasi radikal hidroksil pada atom karbon nomor tiga.

Vitamin C atau asam askorbat merupakan derivat dari monosakarida, yaitu L - gulosa yang merupakan suatu aldoheksosa. Senyawa ini merupakan produk oksidasi dari γ -lakton asam aldolat (asam - L - gulonat) yang sesuai dan merupakan suatu 3-okso-L-asam gulonat- γ -lakton yang terdapat dalam bentuk endiol yang distabilkan oleh jembatan hidrogen intramolekuler.

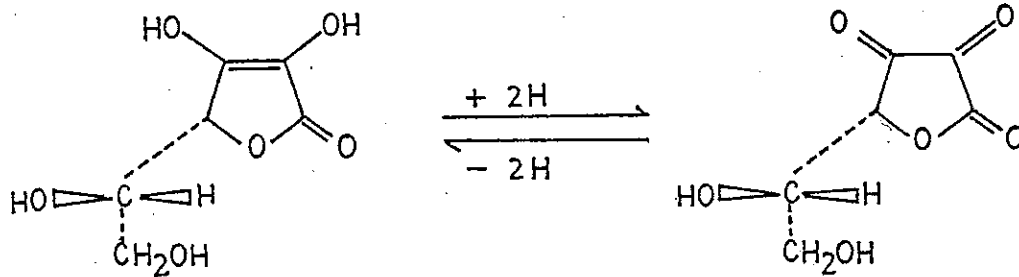


L - gulosa L - asam gulonat L -(+)- asam askorbat

Asam askorbat (L - (+) - asam askorbat atau L - asam xiloaskorbat) mempunyai pusat asimetrik pada atom karbon nomor empat dan nomor lima, karena itu bersifat optis aktif dengan rotasi optis spesifik dalam larutan air pada suhu 20° C adalah +20,5° sampai +21,5°. 2) Isomer optis D - asam xiloaskorbat maupun D - dan L - asam araboaskorbat tidak menunjukkan aktivitas vitamin C. 6)

Asam askorbat bersifat asam dan juga mempunyai sifat mereduksi. Sifat mereduksi ini disebabkan karena terlepasnya atom-atom hidrogen pada gugus hidroksil yang terikat pada atom karbon nomor dua dan tiga. Asam askorbat dapat mereduksi pereaksi Benedict maupun Fehling dengan bantuan katalisator logam berat seperti Cu^{2+} dan Fe^{2+} . Karena sifat reduktor inilah maka vitamin C mempunyai sifat antioksidan. 11)

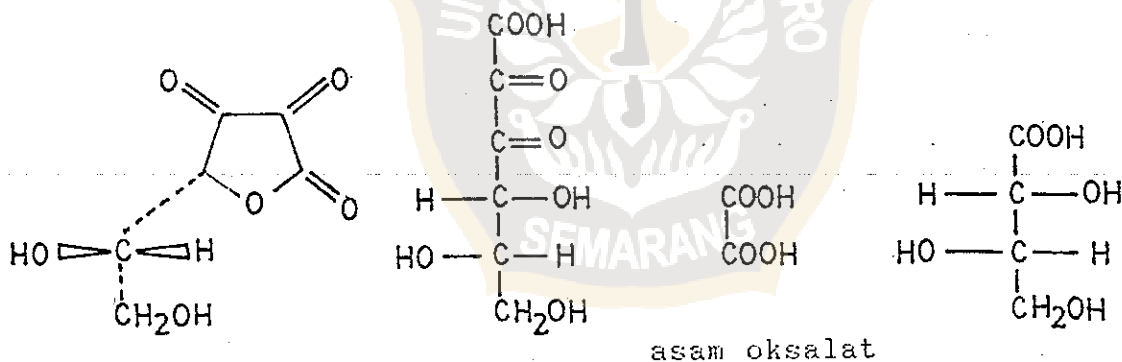
Dalam tubuh kita, asam askorbat membentuk sistem redoks bolak-balik dengan asam dehidro askorbat. 11)



asam askorbat

asam dehidroaskorbat

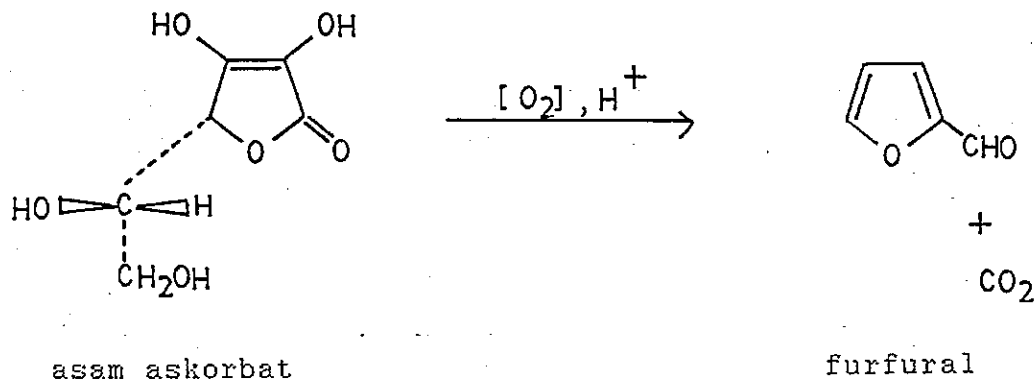
Asam askorbat dalam larutan air akan mudah terurai dengan adanya oksigen dari udara. Adanya pembentukan hasil oksidasi dari asam askorbat adalah sebagai senyawa antar dapat balik kembali, hidrolisis selanjutnya adalah irreversibel dan menjadi hasil urai asam 2,3 - diokso - L - gulonat, yang dalam proses oksidatif selanjutnya dapat dipecah menjadi asam oksalat dan asam L - threonat.^{11)}

asam dehidro
askorbatasam 2,3 diokso
L - gulonat

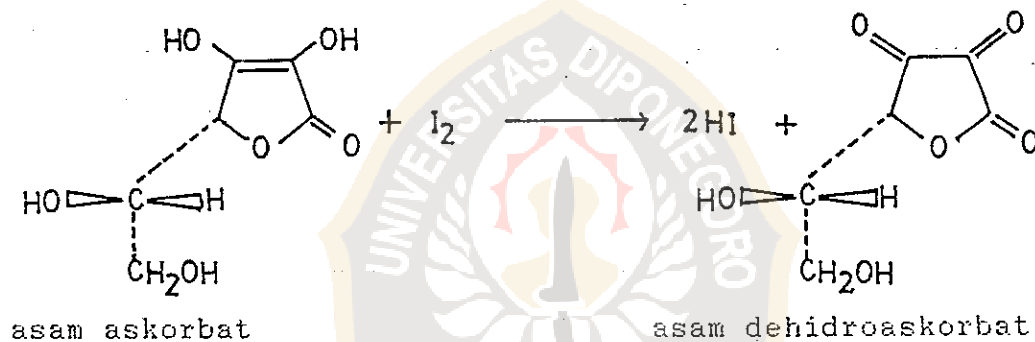
asam oksalat

asam - L -
threonat

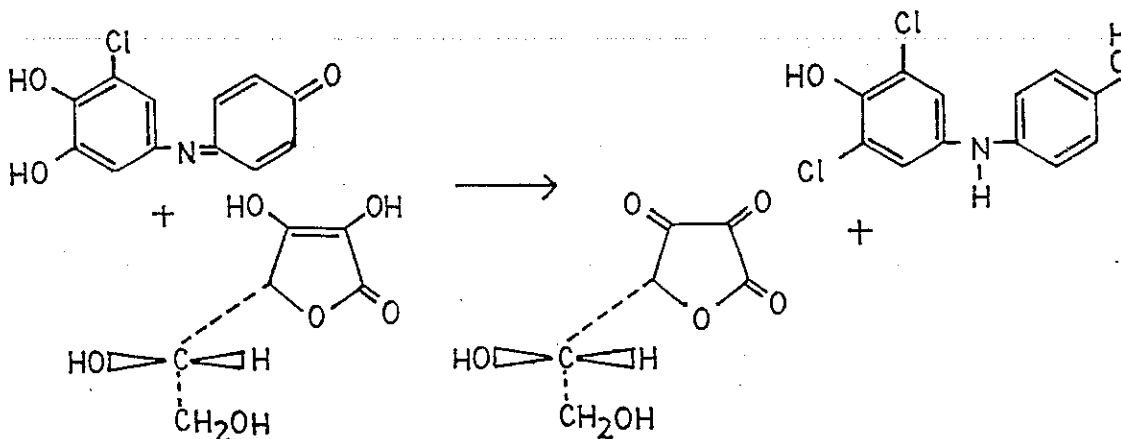
Dengan adanya pengaruh oksigen dari udara maka akan terjadi penguraian dengan pembentukan furfural dan karbon dioksida, dalam suasana asam. Pada penguraian ini akan terjadi hasil urai yang berwarna coklat.^{11)}



Oksidasi asam askorbat tidak saja terjadi oleh pengaruh Iod atau oleh pengaruh penambahan zat warna 2,6 diklorofenolindofenol. Apabila larutan vitamin C ditambah Iod maka warna Iod akan dilunturkan. Reaksinya dapat digambarkan sebagai berikut :



Larutan zat warna 2,6 diklorofenolindofenol dalam suasana asam akan berwarna merah dan dalam suasana basa akan berwarna biru. Warna ini akan dilunturkan apabila ditambah dengan larutan vitamin C.^{13)}



Dasar-dasar reaksi oksidasi reduksi ini dipakai untuk penetapan kadar vitamin C dalam larutan atau makanan.

2.1.3. Beberapa Metode Analisis Vitamin C.

Metode analisis vitamin C dapat dilakukan dengan cara fisika, kimia maupun biologi. ⁹) Adapun uraiannya adalah sebagai berikut :

a. Metode Fisik.

1. Metode Spektroskopi.

Analisis vitamin C dengan metode spektroskopi ini didasarkan pada kemampuan vitamin C yang terlarut dalam air untuk menyerap sinar ultra violet. Namun karena vitamin C mudah rusak bila berada dalam larutan, maka pengukuran harus dilakukan secepat mungkin untuk menghindari hasil pengukuran yang salah. Vitamin C menyerap sinar ultraviolet dengan panjang gelombang maksimum 265 nm. ⁹)

2. Metode polarografik.

Metode ini digunakan untuk menganalisis vitamin C didasarkan pada potensial oksidasi asam askorbat dalam larutan asam atau bahan pangan yang bersifat asam, seperti ekstrak buah-buahan.

b. Metode Kimia.

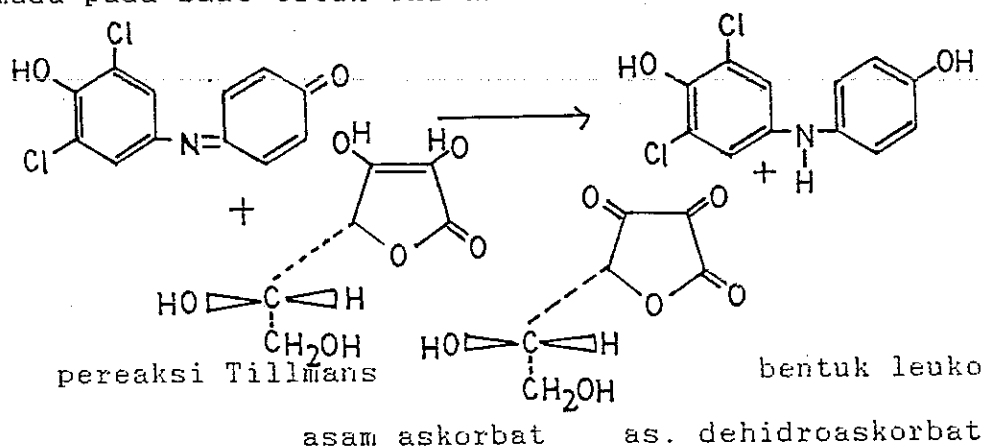
Metode kimia adalah metode yang sering digunakan dan banyak macamnya. Sebagian besar metode kimia ini didasarkan pada kemampuan untuk mengoksidasi beberapa senyawa dengan kuat oleh vitamin C ini. Metode ini diantaranya :

1. Metode Yodimetri.

Metode ini paling banyak digunakan, karena perlakuannya yang sederhana dan hasil ketelitian yang baik. Vitamin C yang dianalisis dititrasi langsung dengan larutan Iodium dalam KI dengan menggunakan indikator amylum. Apabila titik akhir titrasi dicapai, maka akan terjadi warna biru-ungu, yang diakibatkan karena terjadinya kompleks Iod - amylum.

2. Titrasi dengan 2,6 diklorofenolindofenol.

Pertama kali dilakukan oleh Tillmans pada tahun 1972 dengan memakai pereaksi 2,6 diklorofenolindofenol, oleh sebab itu pereaksi ini sering disebut dengan pereaksi Tillmans. Vitamin C yang dianalisis dititrasi langsung dengan pereaksi Tillmans akan mereduksi larutan indofenol dalam air yang mula-mula berwarna biru menjadi warna merah muda pada saat titik ekuivalen.



3. Titrasi dengan Methylene - blue (biru metilen)

Asam askorbat dapat mereduksi methylene blue dengan bantuan cahaya menjadi bentuk leuko (leuko-methylene blue). Reaksi ini sering digunakan untuk menentukan vitamin C secara kuantitatif.

4. Test Asam Fosfomolibdat.

Asam fosfomolibdat dapat membentuk senyawa-senyawa berwarna biru bila direaksikan dengan vitamin C.

5. Test Emas - triklorida.

Kemampuan asam askorbat untuk mereduksi emas triklorida digunakan untuk mengukur kandungan vitamin C.

c. Metode Biologi.

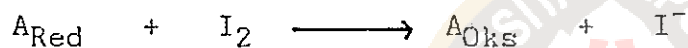
Metode biologi dapat digunakan untuk menganalisis vitamin C secara cermat namun waktunya sangat lama, hal ini karena yang digunakan adalah makhluk hidup dan analisisnya didasarkan pada sesudah dan sebelum pemberian vitamin C yang memerlukan waktu yang lama untuk mengukur aktifitasnya.

2.2. Iodimetri.

2.2.1. Pendahuluan.

Dalam banyak prosedur analitik, kita mengetahui bahwa analat mempunyai keadaan oksidasi yang lebih dari satu tingkat keadaan oksidasi. Prinsip inilah yang digunakan untuk penentuan kadar dengan titrasi Redoks maupun titrasi Iodimetri.^{14)}

Pada titrasi redoks Iodimetri, larutan yang digunakan sebagai pentiter yaitu Iodium standar, direaksikan secara langsung dengan analat atau zat yang akan ditentukan kadarnya. Pada titrasi Iodimetri ini, analat dioksidasi oleh I_2 , sehingga I_2 akan tereduksi menjadi ion iodida^{7)}



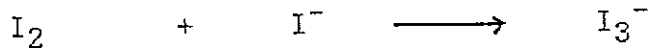
Iodium merupakan oksidator yang tidak terlalu kuat, sehingga hanya zat-zat yang merupakan reduktor yang cukup kuat dapat dititrasi. Indikator yang digunakan adalah amilum. Amilum dengan kelebihan I_2 yang sedikit saja akan membentuk suatu kompleks yang berwarna biru tua yang jelas.⁷⁾

Penambahan amilum ini harus pada saat mendekati titik akhir titrasi agar amilum tidak bereaksi membentuk kompleks yang berwarna biru tua sebelum titik akhir titrasi dicapai.

2.2.2. Larutan Baku Iodium.

Iodium (I_2) sebagai zat padat sangat sedikit larut dalam air, yaitu sekitar 0,00134 mol/liter pada 25° C, akan tetapi agak sedikit larut dalam larutan yang mengandung ion

iodida, KI. Iodium membentuk kompleks triiodida, dengan iodida.^{7)}



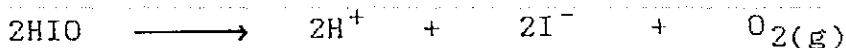
Tetapan kesetimbangan adalah sekitar 710 pada 25° C . Maka dalam pembuatan larutan iodium, dibuat dengan KI sebagai pelarut. Suatu kalium iodida berlebih ditambahkan untuk meningkatkan kelarutan dan mengurangi penguapan iodium. Biasanya kira-kira 3 sampai 4 % berat KI ditambahkan pada 0,1 N larutan, dan juga botol yang digunakan untuk menyimpan larutan ditutup dengan baik.^{14)}

Iodium cenderung untuk terhidrolisa dalam air, dengan reaksi :

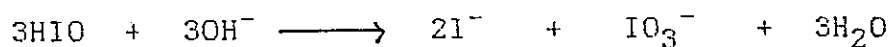


Oleh itu titrasi tidak dapat dilakukan dengan larutan yang basa, dan larutan standar dari iodium harus disimpan dalam botol gelap untuk mencegah peruraian HIO oleh cahaya matahari.

Reaksi di atas dapat dituliskan sebagai :



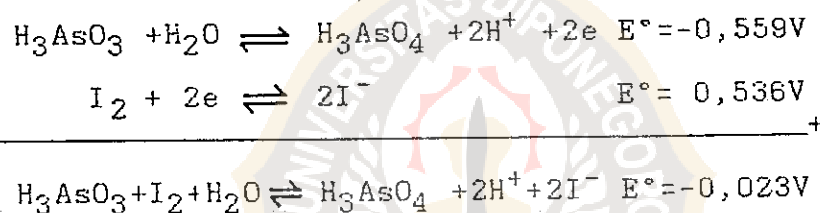
Asam hipiodit mungkin juga diubah menjadi iodat dalam larutan basa.^{14)}



2.2.3. Standarisasi.

Larutan iodium dapat dibuat dengan menimbang langsung iodium murni dengan berat tertentu dan dilarutkan dengan larutan KI dalam air, kemudian dilakukan pengenceran dalam botol volumetrik untuk mendapat konsentrasi iodium yang tertentu.

Larutan iodium biasanya distandarisasi dengan menggunakan suatu standar primer, As_2O_3 yang biasa digunakan. Reaksi yang terjadi antara I_2 dan As_2O_3 adalah sebagai berikut :



Harga tetapan keseimbangan untuk reaksi ini adalah 0,17 , sangat kecil, maka reaksi ini tidak berlangsung sempurna pada titik ekuivalen. Namun, dengan cara merendahkan konsentrasi ion hidrogen, reaksi ini dapat dipaksa ke kanan, sehingga titrasi dapat dilakukan.

Cara yang biasa digunakan agar reaksi antara I_2 dan H_3AsO_3 , menjadi sempurna adalah dengan menambahkan Hg_2Cl_2 , yang mana akan membuat / mengikat I^- menjadi suatu kompleks yang stabil, dan meningkatkan kekuatan oksidasi dari iodine (I_2).

2.2.4. Indikator amylum.

Warna biru tua dari kompleks kanji-iodium dipakai untuk suatu uji sangat peka terhadap iodium. Kepekaan lebih besar dalam larutan yang sedikit asam daripada dalam larutan netral dan lebih besar dengan adanya ion iodida. Mekanisme pembentukan kompleks berwarna, secara tepat tidak diketahui, namun diduga bahwa molekul iodium ditahan pada permukaan β amilosa, yang merupakan "suatu unsur" dari kanji. "Unsur kanji" yang lain, α -amilosa atau amilopektin membentuk kompleks kemerah-merahan dengan iodium yang tidak mudah dihilangkan warnanya. Karena itu kanji yang mengandung banyak amilopektin harus tidak dipakai. Zat dengan nama dagang kanji larut adalah terutama β amilosa.

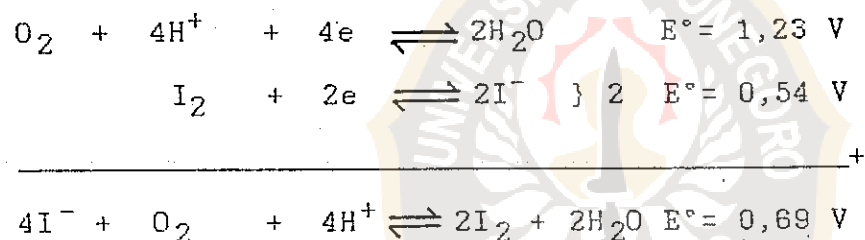
Larutan kanji mudah terurai oleh bakteri, suatu proses yang dapat diperlambat dengan jalan sterilisasi atau penambahan zat pengawet. Hasil-hasil peruraian memakai iodium dan berubah menjadi kemerah-merahan Merkuri(II) iodida, asam borat atau asam furoat dapat digunakan sebagai pengawet. Keadaan-keadaan yang menyebabkan hidrolisa atau koagulasi dari kanji harus dihindarkan. Kepekaan indikator berkurang dengan kenaikan suhu dan oleh beberapa zat organik seperti metil atau etil alkohol.

2.2.5. Sumber kesalahan titrasi iodimetri.

Karena larutan standar iodium adalah kurang stabil, maka larutan ini harus disimpan secara baik dengan beberapa tindakan pencegahan serta harus sering distandarisasi ulang.

Hal-hal yang perlu diperhatikan yaitu :

1. Larutan iodium dapat bereaksi dengan karet dan beberapa materi organik, oleh sebab itu harus disimpan dalam botol gelap yang bersumbat kaca, jauhkan kontak dengan karet, debu dan gas pereduksi seperti SO_2 dan H_2S .
2. Tekanan uap dari iodium terlihat pada 0,1 M KI 0,05 M larutan I_2 , dan iodium hilang dengan perlahan-lahan, kecuali sistem tertutup dengan sangat rapat. Apabila waktu yang digunakan untuk titrasi adalah pendek, maka faktor penguapan tidak perlu diperhatikan.
3. Iodium dapat dioksidasi oleh udara luar

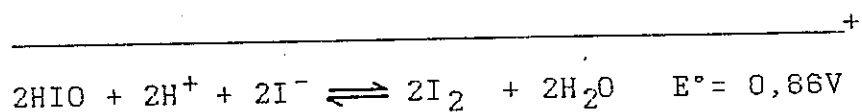
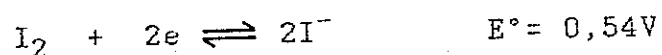
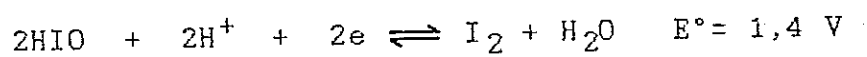


Namun reaksi ini hanya berjalan lambat dalam larutan netral. Namun dalam larutan asam laju reaksi ini semakin meningkat. Apabila titrasi harus dilaksanakan dalam suasana asam, maka udara diusahakan agar tidak mempengaruhi sistem dan titrasi harus dilaksanakan dengan cepat. Oksidasi dipercepat oleh pengaruh panas serta sinar, maka dari itu larutan standar iodium harus disimpan dalam tempat gelap dan tidak boleh terkena panas.

Oksidasi oleh udara dari I^- dapat dipercepat dengan

berbagai substansi yang dapat menyebabkan kesalahan titrasi.

4. Iodium dapat mengalami ketidakseimbangan :



Dalam reaksi kebalikannya, HIO dapat mengalami dekomposisi dalam dua cara :

