

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

---

# ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Ενότητα 10: Ογκομετρήσεις

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

*Αναπληρωτής Καθηγητής*



© 2019 - 2020

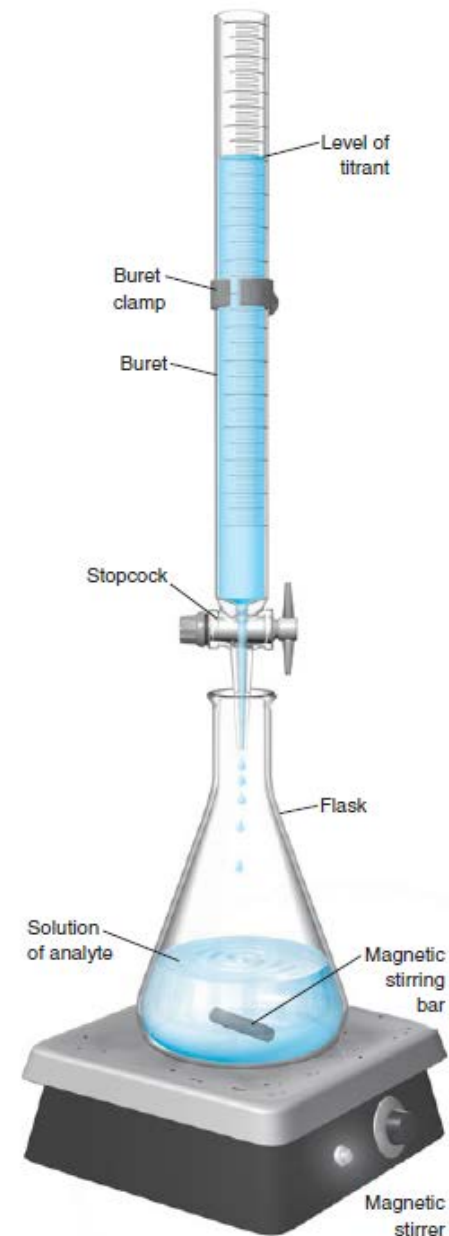
# 1. Ογκομετρήσεις

Διαδικασίες στις οποίες γίνεται μέτρηση όγκου ενός αντιδραστηρίου που απαιτείται ν' αντιδράσει με την προς ανάλυση ουσία, ονομάζονται **ογκομετρικές αναλύσεις** (volumetric analyses).

Σε μια **ογκομέτρηση** (ή τιτλοδότηση) (titration), αύξων όγκος ενός πρότυπου διαλύματος προστίθεται στην προς ανάλυση ουσία, μέχρι η αντίδραση να καταστεί πλήρης. Από τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που απαιτήθηκε, μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα της προς ανάλυση ουσίας.

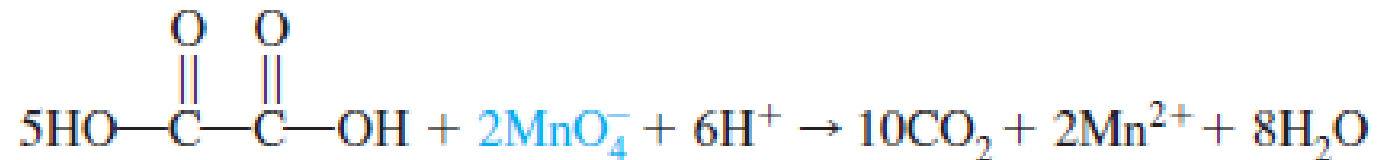
Το πρότυπο διάλυμα προστίθεται με προχοΐδα (βλέπε σχήμα). Οι κύριες απαιτήσεις για μια αντίδραση ογκομέτρησης είναι η μεγάλη σταθερά ισορροπίας και η ταχεία πρόοδος. Θα πρέπει δηλαδή κάθε επιπλέον όγκος που προστίθεται να καταναλώνεται γρήγορα και πλήρως.

Κοινές ογκομετρήσεις βασίζονται σε αντιδράσεις οξέος – βάσεως, οξειδωσης – αναγωγής, δημιουργίας συμπλόκου και καταβύθισης.



# 1. Ογκομετρήσεις

Σε μια ογκομέτρηση, το **ισοδύναμο σημείο** (equivalence point) επιτυγχάνεται όταν ο όγκος του πρότυπου διαλύματος αντιστοιχεί στην ακριβή ποσότητα που είναι στοιχειομετρικώς απαραίτητη για την αντίδραση με την προς ανάλυση ουσία. Για παράδειγμα, στην παρακάτω αντίδραση 5 mol οξαλικού οξέος αντιδρούν με 2 mol υπερμαγγανικού σε θερμό, όξινο περιβάλλον:



**Analyte**  
Oxalic acid  
colorless

**Titrant**  
Permanganate  
purple

colorless    colorless

Αν το άγνωστο δείγμα περιέχει 5 mmol οξαλικού οξέος, το ισοδύναμο σημείο επιτυγχάνεται όταν έχουν προστεθεί 2 mmol of  $\text{MnO}_4^-$ . Το ισοδύναμο σημείο είναι το ιδανικό (θεωρητικό) αποτέλεσμα που επιζητείται σε μια ογκομέτρηση.

Αυτό το οποίο πραγματικά μετριέται είναι το **τελικό σημείο** (end point), το οποίο εμφανίζεται από μια αιφνίδια αλλαγή σε μια φυσική ιδιότητα του διαλύματος. Π.χ., στην παραπάνω αντίδραση το τελικό σημείο γίνεται αντιληπτό από μια απότομη εμφάνιση πορφυρού χρώματος του υπερμαγγανικού μέσα στην φιάλη.

# 1. Ογκομετρήσεις

Πριν από το ισοδύναμο σημείο, όλο το υπερμαγγανικό καταναλώνεται από το οξαλικό οξύ και η φιάλη παραμένει άχρωμη. Μετά το ισοδύναμο σημείο, το  $\text{MnO}_4^-$  που δεν έχει αντιδράσει συσσωρεύεται μέχρι να γίνει οπτικά αντιληπτό. Το πρώτο ίχνος πορφυρού χρώματος σηματοδοτεί το τελικό σημείο.

Οι μέθοδοι προσδιορισμού του τελικού σημείου περιλαμβάνουν:

1. Ανίχνευση αιφνίδιας αλλαγής στην τάση ή το ρεύμα μεταξύ ενός ζεύγους ηλεκτροδίων
2. Ανίχνευση αλλαγής χρώματος ενός δείκτη (indicator), και
3. Παρακολούθηση απορρόφησης φωτός

Ένας δείκτης είναι μια ουσία με μια φυσική ιδιότητα (συνήθως χρώμα) που αλλάζει απότομα πολύ κοντά στο ισοδύναμο σημείο. Η αλλαγή προκαλείται από την εξαφάνιση της προς ανάλυση ουσίας ή την εμφάνιση περίσσειας πρότυπου διαλύματος.

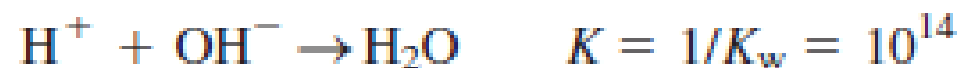
Η διαφορά μεταξύ του τελικού σημείου και του ισοδύναμου σημείου είναι ένα αναπόφευκτο **σφάλμα ογκομέτρησης**. Η εκτίμηση του σφάλματος γίνεται με την διεξαγωγή μιας ογκομέτρησης αναφοράς (blank titration), η οποία πραγματοποιείται υπό την απουσία της προς ανάλυση ουσίας.

Για παράδειγμα, με βάση την προηγούμενη αντίδραση, μπορεί να γίνει ογκομέτρηση υπό την απουσία οξαλικού για να διαπιστωθεί πόσος όγκος διαλύματος υπερμαγγανικού απαιτείται για να παραχθεί παρατηρήσιμο χρώμα. Τότε αφαιρείται αυτός ο όγκος από τον αντίστοιχο της αναλυτικής ογκομέτρησης.

# 1. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

## Ογκομέτρηση ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ

Το πρώτο βήμα είναι να δοθεί η χημική αντίδραση μεταξύ του πρότυπου διαλύματος και της προς ανάλυση ουσίας. Εδώ χρησιμοποιείται ως παράδειγμα η ογκομέτρηση 50.00 mL 0.020 M KOH με 0.10 M HBr. Η τελική χημική εξίσωση θα είναι:



Επειδή η σταθερά ισορροπίας γι' αυτήν την αντίδραση είναι  $10^{14}$  μπορεί να ειπωθεί ότι η αντίδραση είναι πλήρης. Όποια ποσότητα  $\text{H}^+$  προστίθεται, θα καταναλώσει στοιχειομετρικά ποσότητα  $\text{OH}^-$ . Πρέπει να είναι γνωστός ο όγκος του ( $V_e$ ) που απαιτείται για να επιτευχθεί το ισοδύναμο σημείο:

$$\underbrace{(V_e(\text{mL}))(0.1000 \text{ M})}_{\substack{\text{mol of HBr} \\ \text{at equivalence point}}} = \underbrace{(50.00 \text{ mL})(0.02000 \text{ M})}_{\substack{\text{mol of OH}^- \\ \text{being titrated}}} \Rightarrow V_e = 10.00 \text{ mL}$$

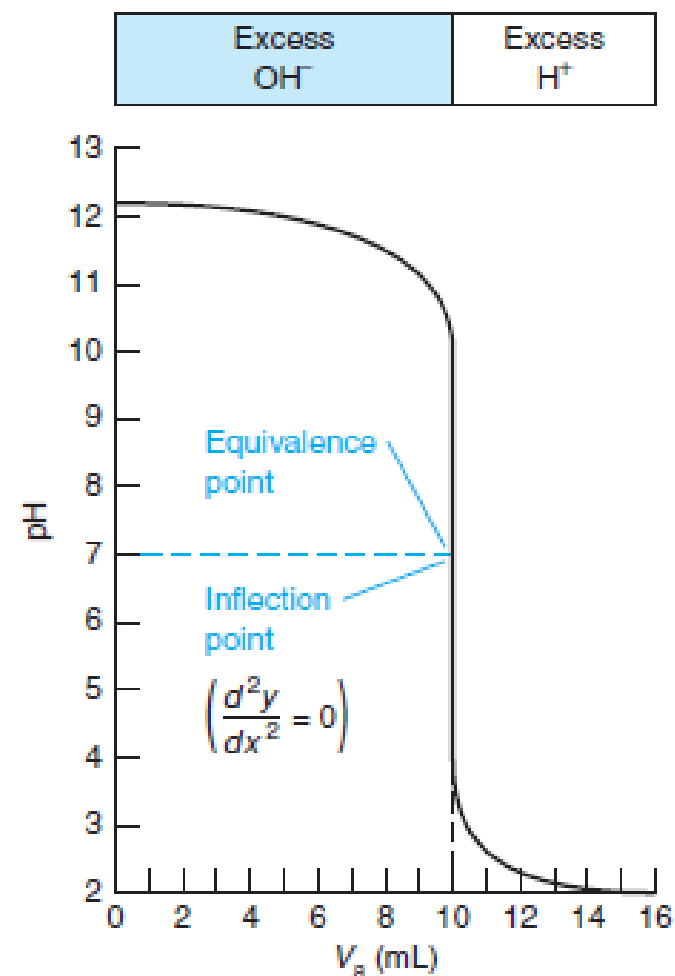
# 1. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

Όταν προστεθούν 10.00 mL HBr, τότε η ογκομέτρηση έχει ολοκληρωθεί. Πριν από αυτό το σημείο υπάρχει περίσσεια OH<sup>-</sup>. Μετά τον V<sub>e</sub>, υπάρχει περίσσεια H<sup>+</sup> στο διάλυμα. Το pH προσδιορίζεται από την διάσταση του νερού:



$$K_w = x^2 \Rightarrow x = 1.00 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 7.00$$

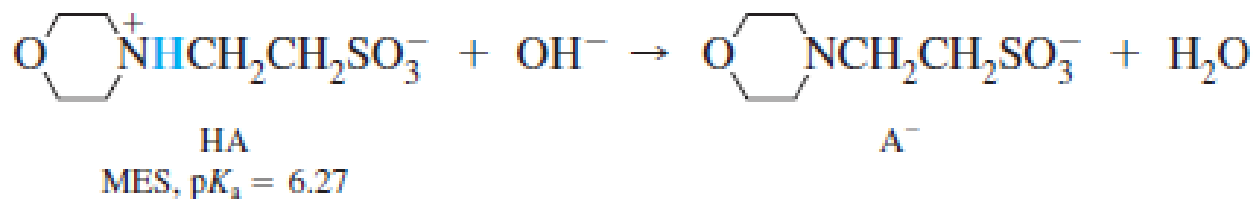
Το pH στο ισοδύναμο σημείο σε μια ογκομέτρηση μιας ισχυρής βάσης μ' ένα ισχυρό οξύ είναι 7.00.



# 1. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

## Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

Λαμβάνεται ως παράδειγμα η ογκομέτρηση 50.00 mL διαλύματος MES 0.020 M με διάλυμα NaOH 0.10 M. Το MES είναι η συντομογραφία του 2-(N-morpholino)ethanesulfonic acid, το οποίο είναι ένα ασθενές οξύ με  $pK_a$  6.27. Η αντίδραση έχει ως εξής:



Πρώτα υπολογίζεται ο όγκος της βάσης,  $V_b$ , που απαιτείται για να ληφθεί το ισοδύναμο σημείο:

$$\underbrace{(V_b(\text{mL}))(0.1000 \text{ M})}_{\text{mmol of base}} = \underbrace{(50.00 \text{ mL})(0.02000 \text{ M})}_{\text{mmol of HA}} \Rightarrow V_b = 10.00 \text{ mL}$$

# 1. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

Οι υπολογισμοί γι' αυτού του είδους τις ογκομετρήσεις έχουν ως εξής:

1. Πριν τη προσθήκη βάσης, το διάλυμα περιέχει μόνο οξύ (HA). Το pH αυτού του διαλύματος υπολογίζεται από την ισορροπία:



2. Από την έναρξη της προσθήκης βάσης μέχρι αμέσως πριν το ισοδύναμο σημείο, υπάρχει μίγμα HA και A<sup>-</sup>, το οποίο παράχθηκε από την παραπάνω αντίδραση. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ρυθμιστικό διάλυμα. Μπορεί λοιπόν να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Henderson-Hasselbalch για τον προσδιορισμό του pH.

3. Στο ισοδύναμο σημείο, όλο το HA έχει μετατραπεί σε A<sup>-</sup>. Υπάρχει δηλαδή ένα διάλυμα ασθενούς βάσεως, του οποίου το pH προσδιορίζεται από την αντίδραση:



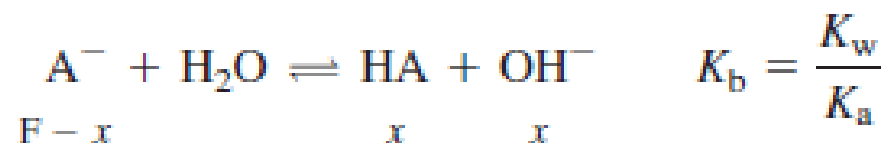


# 1. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

Στο ισοδύναμο σημείο, υπάρχει ακριβώς επαρκές NaOH για να καταναλώσει όλο το HA.

|                             |   |   |   |   |
|-----------------------------|---|---|---|---|
| Titration reaction:         | $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ |   |   |   |
| Relative initial quantities | 1   | 1 | — | — |
| Relative initial quantities | —   | — | 1 | — |

Για τον υπολογισμό του pH μιας ασθενούς βάσης, γράφεται η αντίδραση της βάσης με το νερό:



## 1. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

Εδώ θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η συγκέντρωση του  $A^-$  δεν είναι πλέον 0.020 M, η οποία ήταν η αρχική συγκέντρωση του HA, γιατί το  $A^-$  αραιώθηκε κατά την προσθήκη NaOH από την προχοΐδα.

$$F' = \underbrace{(0.020\ 00\ M)}_{\text{Initial concentration of HA}} \underbrace{\left( \frac{50.00\ \text{mL}}{50.00\ \text{mL} + 10.00\ \text{mL}} \right)}_{\text{Dilution factor}} = 0.016\ 7\ M$$

Initial volume of HA (points to 50.00 mL)  
Total volume of solution (points to denominator)

Υπολογίζοντας το  $F'$ , μπορεί να επιλυθεί το πρόβλημα προσδιορισμού του pH:

$$\frac{x^2}{F' - x} = \frac{x^2}{0.016\ 7 - x} = K_b = \frac{K_w}{K_a} = 1.86 \times 10^{-8} \Rightarrow x = 1.76 \times 10^{-5}\ M$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log\left(\frac{K_w}{x}\right) = 9.25$$

Το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι 9.25. Δεν είναι 7.00.

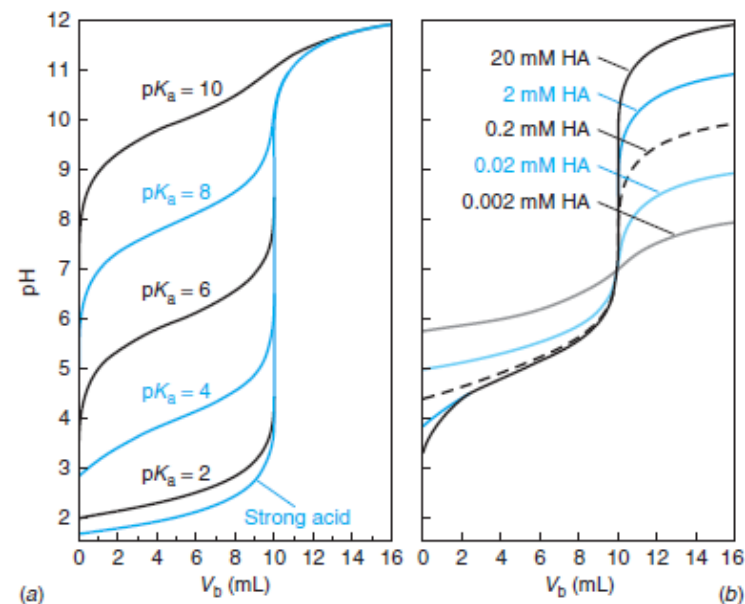
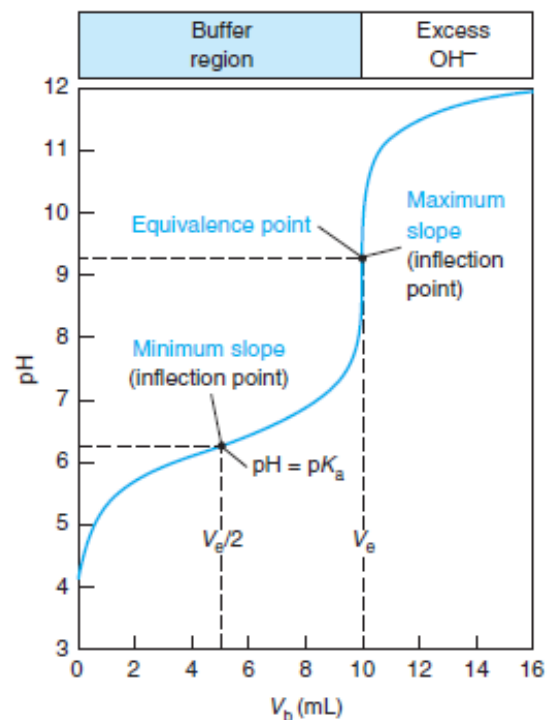
Σε μια ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση, το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι πάντα υψηλότερο του 7.00, διότι το οξύ μετατρέπεται στην συζυγή του βάση.

# 1. Ογκομετρήσεις οξέος - βάσεως

Η καμπύλη ογκομέτρησης έχει δύο ευκόλως διακριτά σημεία (βλέπε εικόνα). Το ένα είναι το ισοδύναμο σημείο, που βρίσκεται στην απότομη μεταβολή, και το άλλο είναι το σημείο όπου  $V_b = 1/2(V_a)$  και  $pH = pK_a$ . Σ' αυτό το σημείο η καμπύλη έχει μικρότερη κλίση.

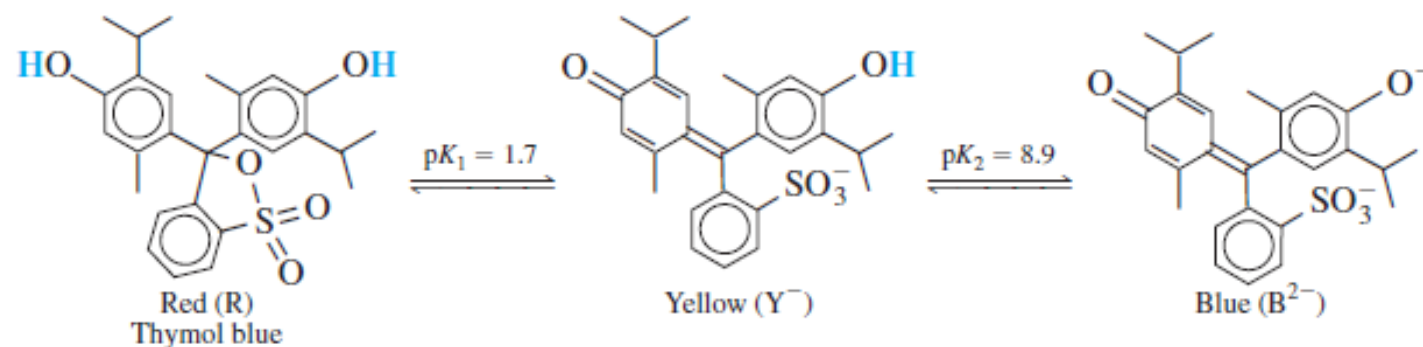
Καθώς το HA καθίσταται ασθενές (με υψηλότερη  $pK_a$ ), ή καθώς οι συγκεντρώσεις της προς ανάλυση ουσίας και της πρότυπης μειώνονται, η κλίση κοντά στο ισοδύναμο σημείο μειώνεται, μέχρι που το ισοδύναμο σημείο γίνεται πολύ ρηχό για να γίνει αντιληπτό.

Επομένως, δεν είναι πρακτικό να ογκομετρείται ένα πολύ ασθενές οξύ ή ένα οξύ με πολύ χαμηλή συγκέντρωση.



## 2. Επισήμανση τελικού σημείου με δείκτες

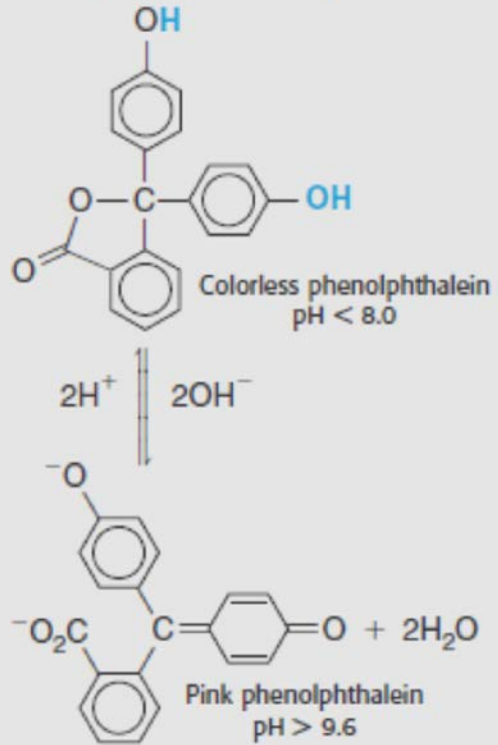
Ένας δείκτης οξέος – βάσεως είναι ο ίδιος για ένα οξύ ή μία βάση, του οποίου οι διάφορες πρωτονιωμένες δομές έχουν διαφορετικά χρώματα. Ένα παράδειγμα είναι το κυανούν της θυμόλης (thymol blue).



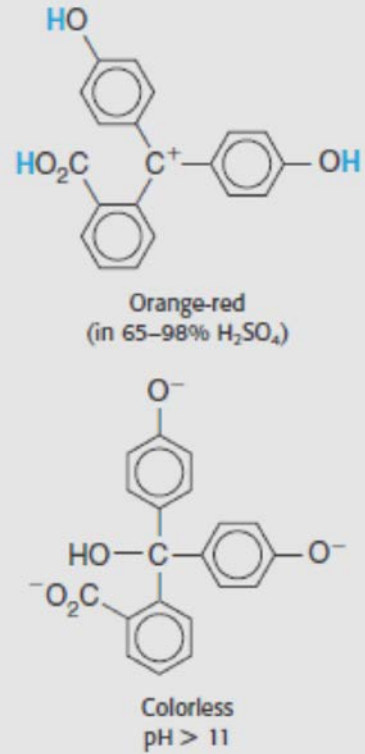
Σε pH < 1.7, η δεσπόζουσα δομή έχει χρώμα κόκκινο. Μεταξύ pH 1.7 και 8.9, έχει χρώμα κίτρινο και για pH > 8.9, το χρώμα αλλάζει σε κυανό.

| pH  | [Y <sup>-</sup> ]:[R] | Color  |
|-----|-----------------------|--------|
| 0.7 | 1:10                  | red    |
| 1.7 | 1:1                   | orange |
| 2.7 | 10:1                  | yellow |

One of the most common indicators is phenolphthalein, usually used for its colorless-to-pink transition at pH 8.0–9.6.



In strong acid, the colorless form of phenolphthalein turns orange-red. In strong base, the red species loses its color.<sup>8</sup>

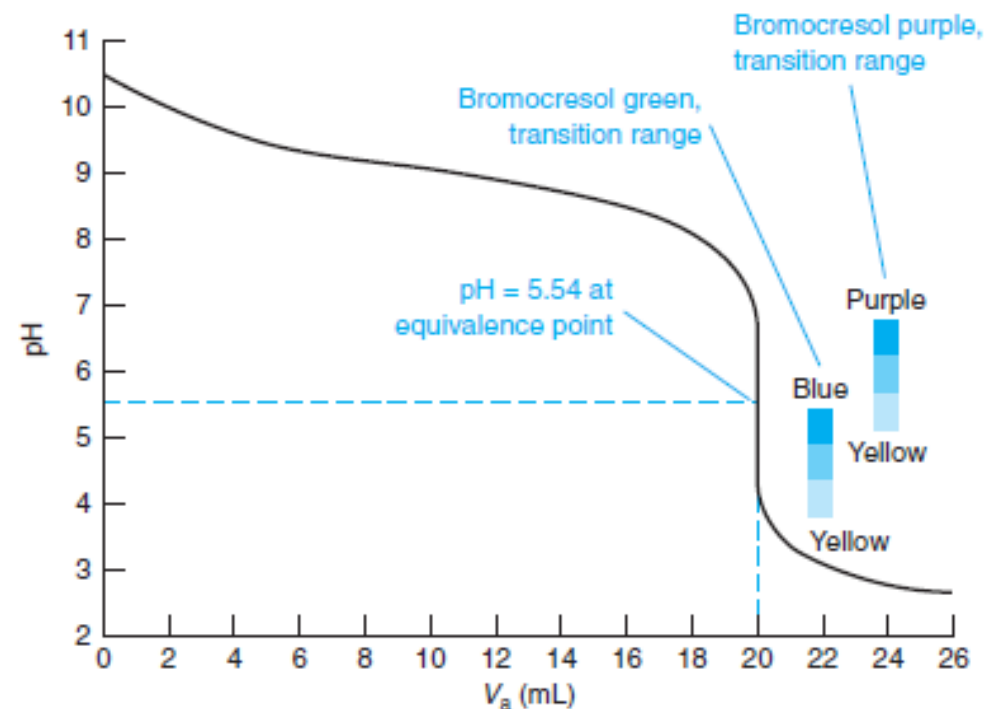


### 3. Επιλογή δείκτη

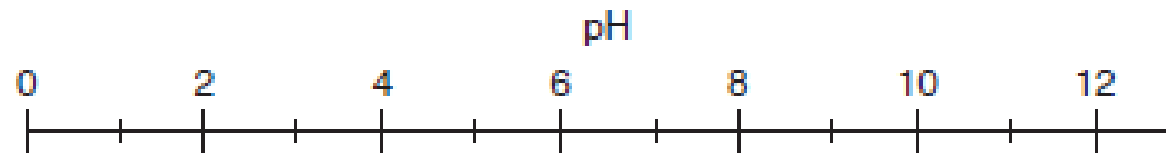
Στην εικόνα φαίνεται καμπύλη ογκομέτρησης με ισοδύναμο σημείο  $\text{pH} = 5.54$ . Ένας δείκτης με αλλαγή χρώματος κοντά σ' αυτό το  $\text{pH}$  θα ήταν χρήσιμος για την υπόδειξη του τελικού σημείου.

Το  $\text{pH}$  μειώνεται απότομα (από 7 σε 4) μέσα σ' ένα μικρό εύρος όγκου. Επομένως, οποιοσδήποτε δείκτης με αλλαγή χρώματος μέσα σ' αυτό το εύρος  $\text{pH}$  θα έδινε μια καλή προσέγγιση του ισοδύναμου σημείου.

Η διαφορά μεταξύ του παρατηρούμενου τελικού σημείου (μεταβολή χρώματος) και του πραγματικού ισοδύναμου σημείου ονομάζεται **σφάλμα δείκτη**.



Indicator



Methyl violet ——— yellow  violet

Crystal violet ——— yellow  blue

Cresol red ——— red  yellow

Bromphenol blue ——— yellow  blue

Methyl orange ——— red  yellow

Bromcresol green ——— yellow  blue

Methyl red ——— red  yellow

Methyl purple ——— purple  green

Bromothymol blue ——— yellow  blue

Litmus ——— red  blue

Cresol red ——— yellow  red

Thymol blue ——— red  yellow ——— yellow  blue

Phenolphthalein ——— colorless  red violet

Thymolphthalein ——— colorless  blue

Alizarin yellow R ——— yellow  red