

الباب الثالث
تحليل الأحماض الغذائية

أ.د/ إبراهيم محمد حسن
أستاذ علوم وتكنولوجيا الأغذية
كلية الزراعة جامعة عين شمس

الباب الثالث

3. تحليل الأحماض الغذائية

تتميز الأحماض العضوية بتأثيرها الفعال على نكهة وجودة الأغذية . ولا تنقسم الأحماض العضوية إنقساماً كاملاً في محاليلها كالأحماض القوية ، بل تتأين تأيناً جزئياً فقط . وتتأثر بعض صفات الأغذية بالجزء المتأين فقط من الأحماض العضوية ، بينما تتأثر صفات أخرى بمحتوى الغذاء الكلى من الجزيئات الكاملة للأحماض العضوية . وعند تحليل الأغذية توجد طريقتان للتعبير عن حموضتها ألا وهما رقم الـ pH ، والحموضة المعايرة *titratable acidity* . فالحموضة المعايرة تتعامل مع التركيز الكلى للحامض في الغذاء ويتم تقديرها بواسطة معايرتها بمحلول قياسي من القلوى *Standard base* . ويمكن بمعايرة الحموضة التنبؤ بدرجة أكبر عن تأثير تلك الأحماض على نكهة الأغذية عما هو الحال عند تقدير رقم الـ pH . وتوجد الأحماض العضوية في الأغذية في وسط منظم *Buffering* وكذلك فهي لا تتأين كلية . وحتى في غياب التأثير المنظم لمكونات الغذاء الأخرى على تأين الأحماض العضوية فإن أقل من 3 % فقط من أحماض الأغذية العضوية هي التي تتأين إلى أيونات هيدروجين H^+ والشق الأنيوني لباقي جزئ الحامض العضوي ويعرف بالقاعدة المرافقة *Conjugate base (A⁻)* . وتقل نسبة إنقسام الأحماض العضوية (والتي تبلغ في حدود 3 %) بالتأثير المنظم لباقي مكونات الغذاء . وفي المحاليل المائية ترتبط أيونات الهيدروجين (H^+) مع الماء لتكوين أيونات الهيدرونيوم $[H_3O^+]$. ولأيونات الهيدرونيوم التأثير الفعال على نشاط ونمو الميكروبات في بيئة ما عما هو الحال بالنسبة للحموضة المعايرة . وينتج عن تركيز أيونات الهيدرونيوم في وسط ما حدوداً لرقم الـ pH تتراوح ما بين 1.0 إلى 14.0 .

وقبل أن نتحدث عن الـ pH نتعرف في الجدول (1.3) على بعض الوحدات والتعاريف التي تستخدم في تحليل الأغذية ولها دور عند تحليل الأحماض الغذائية بصفة خاصة . ونتعرف في جدول (2.3) على الأوزان الجزيئية والمكافئة لبعض الأحماض العضوية الشائعة في الأغذية .

جدول (1.3) : بعض مصطلحات التعبير عن التركيز .

العلاقة	التعريف	الرمز Symble	الوحدة Unite
$M =$ عدد المولات	عدد مولات المذاب في كل لتر من المحلول	M	المولر <i>Molarity</i>
$N =$ عدد المكافئات /لتر	عدد مكافئات المذاب في كل لتر من المحلول	N (ع)	العيارية <i>Normality</i>
$w/w =$ وزن المذاب $\times 100$ الوزن الكلي للمذاب والمذيب $w/v =$ وزن المذاب $\times 100$ الحجم الكلي	نسبة وزن المذاب/وزن المذاب + وزن المذيب $\times 100$ نسبة وزن المذاب/الحجم الكلي للمحلول $\times 100$	$\% wt (w/w)$ و $\% vol/wt$	% الوزنية (جزء في المائة)
$\% vol =$ حجم المذاب $\times 100$ الحجم الكلي	نسبة حجم المذاب/الحجم الكلي للمحلول $\times 100$	ح $\% vol$	% الحجمية
$ppm =$ مجم مذاب الحجم الكلي أو $ppm =$ نونا جم مذاب حجم مطول أو $ppm =$ مجم مذاب لتر مطول أو $ppm =$ نونا جم مذاب مليون لتر مطول	نسبة وزن المذاب (و أو ح) / الوزن الكلي أو الحجم الكلي $\times 1000,000$	ppm	عدد الأجزاء في المليون

جدول (2.3) : الأوزان الجزيئية والمكافئة لبعض الأحماض الشائعة في الأغذية .

الوزن المعافئ	المكافئات للمول	الوزن الجزيئي	الرمز الكيميائي	الحامض
64.04	3	192.12	"H ₃ " C ₆ H ₅ O ₇	حامض ستريك لا مائي <i>Citric (anhydrous)</i>
70.05	3	210.14	"H ₃ "C ₆ H ₅ O ₇ .H ₂ O	حامض ستريك مائي <i>Citric (hydrous)</i>
60.06	1	60.06	"H" C ₂ H ₃ O ₂	حامض خليك <i>Acetic</i>
90.08	1	90.08	"H" C ₃ H ₅ O ₃	حامض لاكتيك <i>Lactic</i>
67.05	2	134.09	"H ₂ " C ₄ H ₄ O ₃	حمض مالنيك <i>Malic</i>
45.02	2	90.04	"H ₂ " C ₂ O ₄	حمض أكساليك <i>Oxalic</i>
75.05	2	150.09	"H ₂ " C ₄ H ₄ O ₆	حمض طرطريك <i>Tartaric</i>
88.06	2	176.12	"H ₂ " C ₆ H ₆ O ₆	حمض أسكوربيك <i>Ascorbic</i>
32.67	3	98.10	"H ₃ " PO ₄	حمض الفوسفوريك (يضاف للمياه الغازية) <i>Phosphoric</i>

1.3. معادلة التعادل والتخفيف *Equation for neutralization and dilution*

عند التعادل الكامل بين مادتين فإن عدد ملليمكافئات أحد المادتين المتفاعلتين يتساوى

مع عدد ملليمكافئات المادة الأخرى ، ويعبر عن ذلك رياضياً بالمعادلة الآتية :

$$ح_1 ع_1 (للمادة x) = ح_2 ع_2 (للمادة y) \dots\dots\dots (1)$$

ويمكن أيضاً من المعادلة السابقة حل مسائل التخفيف حيث تمثل المادة x_1 المحلول المركز

وتمثل المادة y المحلول بعد تخفيفه .

2.3. إتران الحامض والقلوى : Acid – base Equilibria

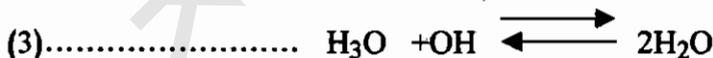
يعرف الحامض بأنه المادة التى لها القدرة على إعطاء *donating* بروتونات وفى النظم الغذائية تكون أيونات الهيدروجين فقط هى التى لها هذه القدرة .

أما *القلوى* فهو المادة التى تستقبل هذه البروتونات .

ويكون التعادل هو التفاعل بين الحامض والقلوى لتكوين ملح كما فى المعادلة التالية:



وفى المحاليل المائية تكون الأحماض /أيونات هيدرونيوم (H_3O^+) وتكون القواعد أيونات هيدروكسيد (OH^-) .



وعند أى درجة حرارة يكون ناتج تفاعل التركيز المولر لأيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) وأيونات الهيدروكسيل (OH^-) ثابتا ، ويعرف بثابت الناتج الأيونى للماء (K_w) ويساوى :



وتتباين قيمة ثابت الناتج الأيونى للماء باختلاف درجة الحرارة فعند 25°م يساوى 1.04×10^{-14} أما عند درجة 100°م فيساوى 58.2×10^{-14} . وهنا يبرز سؤالاً عن ماهية تركيز كل من أيونات [H_3O^+] ، أيونات [OH^-] فى الماء النقى . وتكون الإجابة أن التجارب أثبتت أن تركيزهما يكون 1.0×10^{-14} على 25°م . ولأنهما متساويا التركيز ، يطلق على الماء النقى لفظ متعادل *Neutral* . وبافتراض إضافة نقطة من الحامض إلى الماء النقى يزداد تركيز أيونات الهيدرونيوم وعكس الحال لو أضيفت نقطة من القلوى إلى الماء النقى يزداد تركيز أيونات الهيدروكسيد ولكن ستظل دائما قيمة K_w عند 25°م مساوية 1×10^{-14} .

ومن هنا سنوضح كيف اشتق مصطلح الـ pH من المعطيات السابق ذكرها وللإجابة على هذا التساؤل فلنلقى أولاً نظرة على تركيز أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ ، وأيونات الهيدروكسيد OH^- في بعض أنواع الأغذية بجدول (3.3) .

جدول (3.3): تركيز أيونات الهيدرونيوم $[H_3O^+]^1$ وأيونات الهيدروكسيد $[OH^-]^1$ في أغذية مختلفة على $25^\circ C$.

K_w	$[OH^-]^1$	$[H_3O^+]^1$	نوع الغذاء
$10^{-14} \times 1$	$10^{-12} \times 4.66$	$10^{-3} \times 2.24$	كولا <i>Cola</i>
$10^{-14} \times 1$	$10^{-11} \times 1.78$	$10^{-4} \times 5.62$	عصير عنب <i>Grape juice</i>
$10^{-14} \times 1$	$10^{-11} \times 2.82$	$10^{-4} \times 3.55$	سيفن أب <i>Seven up</i>
$10^{-14} \times 1$	$10^{-10} \times 1.26$	$10^{-5} \times 7.95$	بيرة <i>Beer</i>
$10^{-14} \times 1$	$10^{-7} \times 1.00$	$10^{-7} \times 1.00$	ماء نقى <i>Pure water</i>
$10^{-14} \times 1$	$10^{-6} \times 2.09$	$10^{-9} \times 4.78$	ماء صنوبر <i>Tap water</i>
$10^{-14} \times 1$	$10^{-4} \times 1.26$	$10^{-11} \times 7.94$	محلول هيدروكسيد مغنيسيوم مضاد للحموضة <i>Milk of magnesium</i>

كيفية حساب رقم pH الكولا من النتائج الموضحة بجدول (3) :

الخطوة الأولى : استبدال الـ $[H^+]$ في معادلة الـ pH : $pH = -\log [H^+]$

$$\therefore pH = -\log (2.24 \times 10^{-3})$$

الخطوة الثانية : إ فصل الرقم 2.24×10^{-3} إلى جزئين وقدر لوغاريتم كل جزء منفرداً

$$3 - = \text{Log } 10^{-3} \quad , \quad 0.35 = \text{Log } 2.24$$

الخطوة الثالثة : إجمع كلا من اللوغاريتمين حيث أن حاصل جمعهما يساوى حاصل ضرب الرقمين

$$2.65 - = [3-] + 0.35$$

الخطوة الرابعة : ضع القيمة الناتجة في معادلة الـ pH $\therefore pH = - (2.65 -)$

$$2.65 = pH \quad \therefore$$

ويمكن بعكس ما سبق حساب تركيز أيونات الهيدرونيوم لمشروب بيرة غير كحولية رقم الـ pH لها 4.3

$$pH = -\text{Log } [H^+]$$

$$4.3 = -\text{Log } [H^+]$$

1- إستبدل بالأرقام في معادلة الـ pH

$$\therefore -4.3 = \text{Log } [H^+]$$

2- قسم - 4.3 إلى قسمين أحدهما رقم صحيح والآخر عشري

$$0.7 + 5.0 - = 4.3 -$$

3- إ حسب مقابل لوغاريتم $antilog 0.7$ فنجد أنه يساوى 5 ، أما مقابل لوغاريتم 5- فيساوى 10^{-5}

4- وعندئذ فإن تركيز أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) يساوى حاصل ضرب مقابل لوغاريتم $0.7 \times$ مقابل

$$\text{لوغاريتم } 5 - \text{ أى } 5 \times 10^{-5} \quad \therefore [H^+] = 5 \times 10^{-5}$$

فإذا ما كان تركيز أيونات الهيدرونيوم $[H_3O^+] \times 1.0 \times 10^{-6}$ فإن قيمة الـ pH تصبح 6 وعندئذ تكون قيمة الـ pOH = 14 - 6 = 8 .

ويجدر بنا في هذا الصدد أيضا أن نقلن بين الـ pH ، الحموضة المعايرة *titratable acidity* حيث ان هذان التعبيران مختلفان . فالأحماض القوية *strong acids* مثل الهيدروكلوريك والكبريتيك والنيتريك تنقسم إنقسامًا كليًا *fully dissociated* عند $pH = 1$. فينقسم حامض الهيدروكلوريك إنقسامًا كليًا ويصبح الـ pH له مساويًا 1.02 عند درجة حرارة 25°م . وعلى النقيض من ذلك تنقسم نسبة بسيطة فقط من أحماض الأغذية (كالمستريك ، والماليك ، والطرطريك ، والخليك) ، فعلى سبيل المثال يتأين فقط 1 % من حامض الخليك (CH_3-COOH) عند 25°م ويكون رقم الـ pH للمحلول 0.1 ع منه 2.89 .

3.3. جهاز قياس اللوغاريتم السالب لتركيز أيونات الهيدروجين *pH Meter* :

3.3.1. النشاط مقابل التركيز *Activity Versus Concentration* :

يعبر مصطلح النشاط *activity* عن مقياس لدرجة الفعالية الكيميائية *chemical reactivity* أما التركيز *concentration* فهو مقياس لكل صور الأيونات (سواء الحرة أو المرتبطة) في المحلول . وكنتيجة لتفاعل الأيونات مع بعضها البعض أو مع المذيب فإن التركيز الفعال أو ما يطلق عليه بالنشاط *activity* يكون ، بوجه عام ، أقل بالطبع من التركيز *concentration* ، وتميل قيمته كلا من النشاط والتركيز للتساوى لحد كبير عند التخفيفات المتناهية *infinite dilution* في الصفر . ويمكن ربط النشاط ، بالتركيز بالمعادلة الآتية :

$$A = \gamma C \dots \dots \dots (5)$$

حيث A = النشاط ، γ = معامل النشاط *activity coefficient* ، C = التركيز

ويعنى ذلك أن يكون معامل النشاط دالة للقوة الأيونية ، وتكون القوة الأيونية دالة للتركيز ، وللشحنات على كل الأيونات فى المحلول .

ويعتبر جهاز قياس الـ pH من أجهزة قياس فرق الجهد *potentiometer* (وهو جهاز يقيس الفولت عندما يكون سريان التيار متناهيا فى الصفر) . ويتم قياس فرق الجهد باستخدام خلية إلكتروليتيّة تتكون من إلكترودين مغمورين فى محلول إختبار فيتولد جهد *voltage* مرتبط بتركيز أيونات المحلول . ولأن مرور التيار فى المحلول قد يؤدى لتغير تركيز الأيونات المجاورة أو ينتج عنه تفاعلات عكسية لذلك يقاس هذا الجهد (بالفولت) تحت ظروف تأثير تيار متناهى فى الصفر (10^{-12} أمبير أو أقل) .

ويحتاج نظام قياس الـ pH لأربعة أجزاء رئيسية :

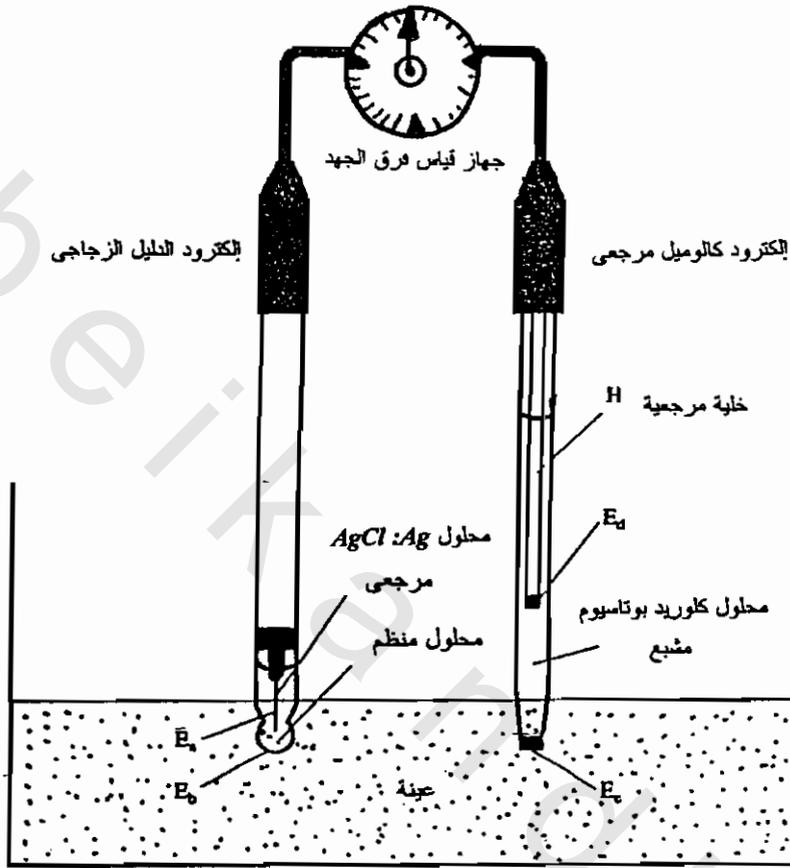
1- إلكتروود مرجعي *Reference electrode*

2- إلكتروود دليل *Indicator electrode* (حساس للـ pH) .

3- جهاز قياس الفولت ، أو جهاز تكبير قادر على قياس الفروق الطفيفة فى دائرة كهربية لها مقومة عالية جدا .

4- العينة المراد تحليلها .

ويوضح شكل " 1.3 " جهاز قياس الـ pH بأجزائه المختلفة . حيث يساهم إلكتروودان فى عملية قياس الـ pH ، كل منهما مصمم بعناية لإنتاج جهد ثابت ويعطيان نفس القراءة *reproducible* عند إعادة القياس . ولهذا ففى غياب أيونات أخرى يكون فرق الجهد بين الإلكترودين ثابتا ويمكن حسابه بسهولة . وتساهم أيونات الهيدرونيوم H_3O^+ فى المحلول بفرق جهد جديد عبر الغشاء الزجاجي الإختياري للأيونات "*ion selective glass electrode*" الموجود بتركيب إلكتروود الدليل *Indicating electrode* .



شكل (1.3): دائرة قياس فرق الجهد لجهاز قياس الـ pH

E_a : جهد التلامس بين إلكترود $AgCl : Ag$ والسائل الداخلي. ويكون الـ E_a مستقلا عن pH محلول الإختبار ويعتمد على درجة الحرارة .

E_b : جهد متولد عند الغشاء الزجاجي الحساس لتغير الـ pH. وتتباين قيمة الـ E_b مع pH محلول الإختبار وكذلك أيضا مع درجة الحرارة. وبالإضافة لهذا الجهد يولد الإلكترود الزجاجي جهد غير متماثل Asymmetry potential يعتمد على تركيب وشكل الغشاء الزجاجي ويؤثر على عمر وفترة صلاحية الإلكترود.

E_c : جهد الإنتشار بين محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع والعيلة المختبرة . وهو مستقل بصفة أساسية عن المحلول المختبر.

E_d : جهد التلامس contact potential بين جزء الكالوميل من الإلكترود ولفطرة كلوريد البوتاسيوم الملحية. ولا يتأثر الـ E_d بمحلول الإختبار ويعتمد على درجة الحرارة .

ويؤدى ذلك لتغير فرق الجهد بين الإلكترودين فيتناسب طرديا مع تركيز أيونات الهيدرونيوم. ويعتبر هذا الفرق فى الجهد محصلة لكل أنواع الجهد الفردية ويطلق عليه جهد الإلكترود ويسهل تحويله لقراءات pH_5 .

ويقدر تركيز أيونات الهيدروجين (وبتعبير ادق نشاطها) بالجهد الذى ينشأ بين الإلكترودين. وتربط معادلة *Nerst* ما بين إستجابة الإلكترود ودرجة النشاط حيث :

$$\text{Log } A \cdot (NF / RT) 2.303 + E^{\circ} = E$$

$$E = \text{يقيس جهد الإلكترود} .$$

E° = جهد الإلكترود القياسى ، وهو رقم ثابت يمثل مجموع فروق الجهد الفردية فى النظام عند ظروف قياسية من درجة الحرارة ، وتركيز الأيونات ، وتركيب الإلكترودات.

$$R = \text{الثابت العام للغازات ويساوى } 8.313 \text{ جول/درجة/جم مول وزنيا} .$$

$$F = \text{ثابت فاراداي ويساوى } 96,490 \text{ كولومبو/جم مكافئ وزنيا} .$$

$$T = \text{درجة الحرارة المطلقة بالكالفين} .$$

$$N = \text{عدد الشحنات على الأيون} .$$

$$A = \text{نشاط الأيون موضع القياس} .$$

ويمكن حساب قيمة $2.303 NF/RT$ لأيونات أحادية التكافؤ (كأيون الهيدرونيوم)

عند $25^{\circ}C$ كما يلى :

$$0.0594 = \frac{298 \times 8.316 \times 2.303}{96,490} = \frac{RT}{NF} 2.303 \quad (7)$$

ويكون الجهد الناتج بنظام الإلكترود دالة خطية للـ pH . حيث يكون جهد الإلكترود + 59 مللى فولت (0.059 فولت) لكل تغير مقداره وحدة واحدة من وحدات الـ pH . وعند نقطة التعادل ($pH = 7$) يكون جهد الإلكترود مساويا للصفر . وعند $pH = 6$ يكون جهد الإلكترود +60 مللى فولت أما عندما يبلغ رقم الـ pH 4 فإن

جهد الإلكترود يساوى 180 مللى فولت. وعلى العكس من ذلك يبلغ مقدار جهد الإلكترود - 60 فولت عندما يكون رقم الـ pH = 8 . وتلك العلاقات والقيم تكون كما بيننا عندما تكون درجة الحرارة 25°م فقط . أما حدوث أى تغير فى درجة الحرارة فيعقبه بالطبع تغير فى قراءة الـ pH . فعلى سبيل المثال يكون جهد الإلكترود عند صفر° م 54 مللى فولت ، أما عند 100°م فتصل قراءة الإلكترود إلى 70 مللى فولت . وتزود أجهزة قياس الـ pH الحديثة بمخفف (موهن) لتأثير درجة الحرارة *temperature* *attenuator* على قراءة الـ pH .

2.3.3. الإلكترود المرجعى *Reference Electrode* :

يعمل الإلكترود المرجعى على إستكمال الدائرة الكهربائية فى نظام قياس الـ pH . وتعزى معظم المشاكل التى تؤدى لأخطاء فى أجهزة قياس الـ pH لهذا الإلكترود . وسنتناول فى هذا المرجع فقط أحد أهم وأكثر أنواع الإلكترودات شيوعاً وهو إلكترود الكالوميل المشبع *Saturated calomel electrode* ، الذى يعتمد عمله على التفاعل العكسى التالى :



وتكون قيمة $E_{0,25}$ لمحلول كلوريد البوتاسيوم المشبع - 0.2444 مقابل إلكترود الهيدروجين القياسى ، وتكون معادلة *Nerst* للتفاعل كما يلى :

$$(9) \quad \dots\dots\dots E = E_0 - 0.059 / 2 \log [\text{Cl}^-]^2$$

ويعتمد الجهد على تركيز أيون الكلوريد الذى يمكن تنظيم تركيزه بسهولة لوجود محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع فى الإلكترود .

ويتكون إلكترود الكالوميل المرجعى من ثلاثة أجزاء رئيسية وهى :

- 1- سلك بلاتين مغطى بمخوع الكالوميل (Hg_2Cl_2) .
- 2- محلول ملاً وهو محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع .

3- وصلة منفذة يهاجر من خلالها محلول الملاً ببطئ للعينة المراد قياسها .
وتصنع هذه الوصلة من الخزف *ceramic* أو مواد ليفية ، وتميل هذه الوصلات لإعاقة
النفاذية مما يسبب بطئ وعدم ثبات الإستجابة ونتائج غير دقيقة.

3.3.3. الإلكترود الدليل *Indicator Electrode* :

من إلكترودات الدليل شائعة الإستخدام هذه الأيام الإلكترودات الزجاجية *glass electrode* ، وقبل تطوير هذا النوع من الإلكترودات إستخدم إلكترود الهيدروجين أو إلكترود الكوينوهيدرون *quinhydrone* . فعندما يوضع على جانبي غشاء رقيق من الزجاج محلولي سائلين يتكون جهد كيربي حساس للتغيرات فى الحموضة ، هذا وقد وجد أن هذا التفاعل يعتمد على تركيز أيونات الهيدروجين. ويتكون الإلكترود الزجاجي من ثلاثة أجزاء رئيسية :

1- إلكترود فضة-كلوريد فضة *silver-silver chloride electrode* مع وصلة زئبق تؤدي لجهاز قياس فرق الجهد *potentiometer* .

2- محلول منظم يتكون من حامض هيدروكلوريك 0.01 ع ، كلوريد بوتاسيوم 0.09 ع ، محلول خلات منظم للمحافظة على pH ثابت (E_a) .

3- غشاء زجاجي حساس للتغير فى الـ pH حيث يتغير الجهد (E_a) مع تغير pH محلول الإختبار .

وعندما إستخدام إلكترود زجاجي كإلكترود دليل فى قياس الـ pH فإن الجهد المقاس (المقابل لإلكترود الكالوميل) يتناسب طرديا مع الـ pH طبقا للمعادلة الآتية:

$$E = E_o + 0.059 \text{ pH}$$

والإلكترودات الزجاجية التقليدية تكون مناسبة لقياس الـ pH فى مدى يتراوح بين 1.0 إلى 9.0 ، وعادة ماتكون هذه الإلكترودات حساسة عندما يكون الـ pH أعلى من ذلك خاصة فى وجود أيونات الصوديوم . ولهذا طور مصنعى هذه الأجهزة إلكترود زجاجي حديث يصلح للإستخدام فى نطاق واسع من أرقام الـ pH يتراوح من 0.0 إلى

14.0 ولا يتعدى الخطأ التجريبي بسبب وجود أيونات الصوديوم 0.01 وحدة pH على درجة حرارة 25°م .

4.3.3. الإلكترودات المختلطة *Combination Electrodes* :

تستخدم معظم معامل تحليل الأغذية فى الأونة الأخيرة الإلكترودات المختلطة حيث يشترك كل من إلكترود الـ pH والإلكترود المرجعى مع وحدة حساسة للتغير فى درجة الحرارة فى وحدة واحدة أو جهاز حساس *single unit or probe* . وتوجد هذه الإلكترودات بأحجام وأشكال مختلفة فهناك الإلكترودات الصغيرة جدا والإلكترودات الكبيرة وقد تصنع من زجاج أو بلاستيك ، وقد تكون مكشوفة الأطراف أو مغطاة بحلقة بلاستيكية لمنع حدوث كسر للطرف الزجاجى . وتستخدم الإلكترودات الصغيرة لقياس pH النظم الدقيقة كالنظم الخلوية أو تتبع مسار تفاعلات بيوكيميائية على شرائح زجاجية . وتتباين كذلك إستخدامات الإلكترودات المسطحة *flat surface electrode* فقد تستخدم لقياس pH المواد شبه الصلبة أو ذات اللزوجة العالية ، كاللحوم ، والجبن ، وأطباق الأجار أو تستخدم لقياس pH سوائل بأحجام صغيرة جدا تصل أحجامها إلى 10 ميكروليتر .

4.3. بعض أهم الإعتبارات الواجب مراعاتها عند قياس الـ pH باستخدام جهاز pH Meter :

من الأهمية بماكان إستخدام وتشغيل وصيانة أجهزة قياس الـ pH بطريقة سليمة وصحيحة وفيمايلى بعض أهم هذه الإرشادات :

1- للحصول على نتائج دقيقة عند تقدير الـ pH يجب معايرة جهاز قياس الـ pH باستخدام محلولين منظمين .

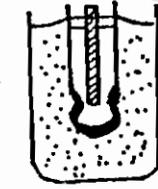
2- يفضل إختيار محلولين منظمين الفرق بين رقمى الـ pH لهما 3 وحدات pH بحيث تكون العينة المرغوب قياس الـ pH تقع بين الرقمين . ومن أغلب أنواع المحاليل المنظمة المستخدمة فى مختبرات الأغذية تلك التى تكون أرقام الـ pH لها فى حدود 4 ، 7 ، 9 على 25°م . وتوضع هذه المحاليل المنظمة

في المعامل بجوار أجهزة قياس الـ pH وتكون ذات ألوان قرنفلية ، صفراء ، زرقاء تميزها عن بعضها البعض .

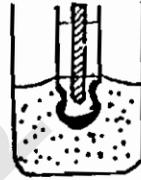
3- يغمر الإلكترود بعناية في ماء مقطر ثم يغمر الإلكترود في المحلول المنظم الثاني وتجرى المعايرة بضبط مؤشر جهاز قياس الـ pH على نفس pH المحلول المنظم وتعاد هذه الخطوة مرة ثانية للتأكد من دقة تكرارية *reproducibility* النتائج .

4- يجب أن يظل دائما جهاز قياس الـ pH في حالة عمل مما يطيل فترة صلاحيته.

5- في حالة إستخدام إلكترود كالوميل مرجعي يجب أن يكون مستوى محلول تخزين الإلكترود دائما أقل بحوالي 2 سم من محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع لتجنب سريان محلول التخزين لداخل الإلكترود (أنظر شكل 2.3) .



وضع غير صحيح



وضع صحيح

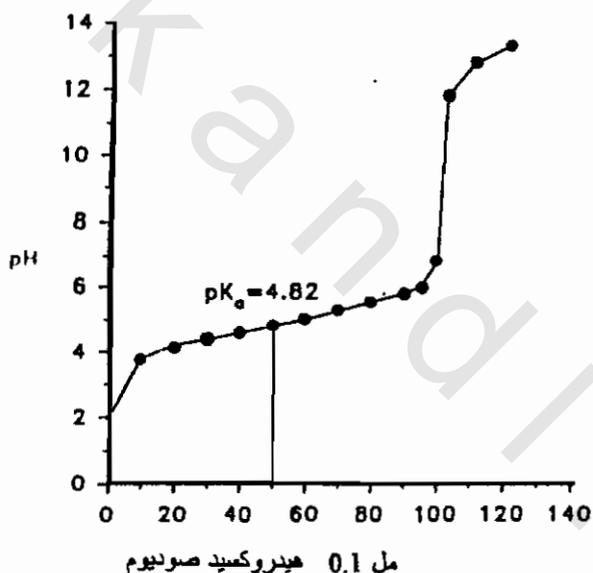
شكل (2.3): الوضع الصحيح وغير الصحيح لإلكترود الكالوميل في محلول التخزين

5.3. الحموضة القابلة للمعايرة *Titration acidity* :

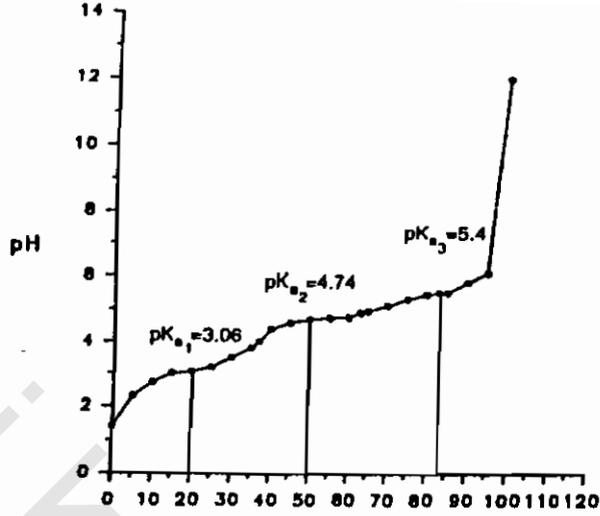
سبق أن بيننا أن الـ pH يستخدم لتقدير نقطة الإنتهاء للتعادل بين الحامض والقوى. ويمكن إجراء تلك الخطوة مباشرة بإستخدام جهاز قياس الـ pH إلا أنه من الشائع أن يستخدم دليل ملون لتحقيق ذلك . وسنتناول فيمايلي موضوع الحموضة المعايرة لنتبين ما يعنيه ونقارن بين هذا التقدير وتقدير رقم الـ pH .

6.3. القدرة التنظيمية Buffering :

تتميز كل أحماض الأغذية بأنها أحماض ضعيفة عادة ما يتأين أقل من 3 % من أيونات هيدروجينها القابل للتأين من الحامض الضعيف . وعند حدوث تعادل بقلوى لأيونات الهيدروجين المنفصلة عن الحامض ، تظهر أيونات هيدروجين أخرى بانقسام جزيئات أحماض جديدة لم تكن قد إنقسمت بعد . وتعرف خاصية مقاومة المحلول للتغير فى رقم الـ pH بالقدرة التنظيمية Buffering . وتحدث هذه الخاصية فى الأغذية عندما يوجد فى مكوناتها حامض ضعيف وأملاحه فى نفس الوسط . ونتيجة للقدرة التنظيمية فى سوائل الأغذية فإن شكل منحنى الـ pH أثناء التعادل يكون أكثر تعقيدا فى حالة الأحماض الضعيفة (شكلى 3.3 ، 4.3) عما هو الحال فى الأحماض القوية .



شكل (3.3): منحنى معايرة حامض الخليك مع قاعدة قوية ، وتكون القدرة التنظيمية عند قيمة $pK_a = 4.82$.



مل 0.1 هيدروكسيد صوديوم

شكل (4.3): منحنى معايرة حامض الستريك ثلاثى الكربوكسيل مع قاعدة قوية ويتضح من الشكل قيم الـ pK_a التى تبين القدرة التنظيمية عند قيم pK_a مختلفة. ويمكن التنبؤ بالعلاقة بين pH ، pK_a أو تركيز الحامض غير المنقسم أو أحد أملاحه بمعادلة *Henderson-Hasselbalch* كالتالى :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

وتمثل $[HA]$ تركيز الحامض غير المنقسم ، وتمثل $[A^-]$ أملاحه وتعرف أيضا بالقاعدة الرفيقة *conjugated base* ويتساوى تركيز القاعدة الرفيقة مع رقيق الحامض (H_3O^+) . وتكون الـ pK_a هى قيمة الـ pH عندما يتساوى كميات الحامض غير المنقسم والقاعدة الرفيقة ، وتدل المعادلة أن أقصى قوة تنظيمية تحدث عند تساوى قيمة الـ pH مع الـ pK_a . ويوضح جدول (4.3) قيم pK_a لبعض الأحماض الهامة فى تحليل الأغذية .

جدول (4.3): قيم الـ pK_a لبعض الأحماض الهامة فى تحليل الأغذية .

PK _a 3	PK _a 2	pK _a 1	الحامض
-	-	4.76	حامض خليك <i>Acetic</i>
-	-	3.86	حامض لاكتيك <i>Lactic</i>
-	-	5.40	فثالات بوتاسيوم حامضية <i>Potassium acid phthalate</i>
-	4.21	1.19	حامض أكساليك <i>Oxalic</i>
-	10.25	6.10	حامض كربونيك <i>Carbonic</i>
-	4.54	3.02	حامض طرطريك <i>Tartaric</i>
-	5.05	3.40	حمض مالميك <i>Malic</i>
-	11.79	4.10	حمض أسكوربيك <i>Ascorbic</i>
12.30	7.21	2.12	حمض فوسفوريك <i>Phosphoric</i>
5.40	4.74	3.06	حمض ستريك <i>Citric</i>

7.3. التعادل بقياس فرق الجهد *Potentiometric titration*

عند إجراء عملية تعادل بين محلولى حامض وقلوى فعند نقطة التكافؤ *equivalence point* تتساوى تماما عدد مكافئات الحامض مع عدد مكافئات القلوى وحينئذ يتم تعادل كل الأحماض فى المحلول . وبعد الوصول لنقطة التكافؤ فإن قيمة المقام [HA] فى معادلة *Henderson Hasselbalch* تكون صغيرة جدا ويزداد المعامل $[HA/A^-]$ بصورة أسية ، ونتيجة لذلك يزداد رقم pH المحلول بسرعة ويصل بسرعة إلى pH مادة التعادل ، وتكون نقطة التعادل عند منتصف خط ميل منحنى الزيادة الفجائية فى رقم الـ pH . ويمكن أيضا إستخدام جهاز قياس الـ pH فى تحديد نقطة النهاية *Endpoint* لتعادل الحامض والقلوى ويطلق على تلك الطريقة ، طريقة قياس فرق الجهد *Potentiometric method* لتقدير الحموضة المعايرة *titratable acidity* . ومن أهم مزايا هذه الطريقة فى التقدير هى التحديد الدقيق لنقطة التكافؤ *equivalence point* .

8.3. الأدلة Indicators :

يستخدم غالبا محلول دليل لتحديد نقطة التكافؤ خاصة في التقديرات الروتينية . وفي هذه الحالة يفضل استخدام مصطلحي نقطة الإنتهاء *endpoint* أو نقطة الإنتهاء اللونية *colorimetric endpoint* بدلا من تعبير نقطة التكافؤ . وبطبيعة الحال فإن النتائج المتحصل عليها تكون تقريبية وتعتمد درجة دقتها على نوع الدليل المستخدم . ومن أشهر أنواع الدلائل المستخدمة في معايرة أحماض الأغذية دليل الفينولفثالين والذي يتغير لونه من عديم اللون إلى اللون الأحمر في نطاق pH يبلغ من 8.0 إلى 9.6 ، وعادة يبدأ التغير المعنوي في اللون عند $pH = 8.2$. ويعرف هذا الرقم من الـ pH بنقطة الإنتهاء للفينولفثالين *phenolphthalein endpoint* . وعند مراجعة قيم الـ pK_a في جدول (4) نجد أن أحماض الأغذية الطبيعية لاتعمل كمنظم في منطقة نقطة الإنتهاء للفينولفثالين ، أما حامضى الفوسفوريك والكاربونيك المستخدمان في صناعة المشروبات الغازية فيعملان كمنظمان في هذا النطاق من قيم الـ pH . ولذلك فالإنتقال بالمحلول أثناء المعايرة من نقطة التكافؤ الحقيقية إلى نقطة الإنتهاء تستهلك كمية أكبر من محلول القلوى لتعادل هذه الأحماض ويعنى ذلك عدم إمكانية تحديد نقطة الإنتهاء بدقة ، ولذلك يفضل في تلك الحالة قياس نقطة الإنتهاء بطريقة قياس فرق الجهد *potentiometric* ، ويمكن كذلك تجنب حدوث تداخل من ثنائي أكسيد الكربون الذائب في المشروبات الغازية بغليان محلول العينة قبل تقدير حموضتها .

وتجدر الإشارة في هذا الصدد ، أن محاليل العصائر والأغذية بوجه عام ذات اللون الكثيف (مثل عصائر ومركزات الطماطم والبرقوق والشليك ، إلخ) يصعب فيها تحديد نقطة الإنتهاء للدليل عند تقدير حموضتها لتداخل لونها مع لون الدليل . وعندما يكون تركيز الأحماض في مستخلص الغذاء (كمستخلص الخضروات) قليلا يفضل استخدام محاليل مخففة من القلويات القياسية لمعايرة الحموضة حتى نصل لرقم $pH = 8.2$. ويمكن استخدام دليل *Bromothymol blue* في بعض الأحيان عند معايرة محاليل الأحماض المخففة ، حيث يتغير لونه من الأصفر إلى الأزرق في نطاق قيم pH تتراوح بين 6.0 إلى 7.6 ، ويحدد نقطة الإنتهاء بوضوح اللون الأخضر .

وعادة ما تكون محاليل الأدلة ، إما حامض ضعيف أو قلوى ضعيف لذلك يفضل إضافة

أقل كمية ممكنة منها حتى لا تؤثر على دقة النتائج (في حدود نقطتين إلى ثلاث نقاط تضاف أثناء المعايرة) .

وفي حالة الرغبة في معرفة كمية الأحماض الطيارة كحامض الخليك والتي نتجت أثناء عملية التخمر وذلك بالنسبة لأنواع الأحماض الأخرى الثابتة *Fixed acidity* يجرى في البداية تقدير الأحماض الكلية *total acidity* ثم يغلى المحلول وبعد ذلك تقدر الأحماض الثابتة *fixed acidity* ويكون الفرق بين قيمتي الحموضة الكلية - الحموضة الثابتة هو قيمة الحموضة الطيارة *Volatile acidity* .

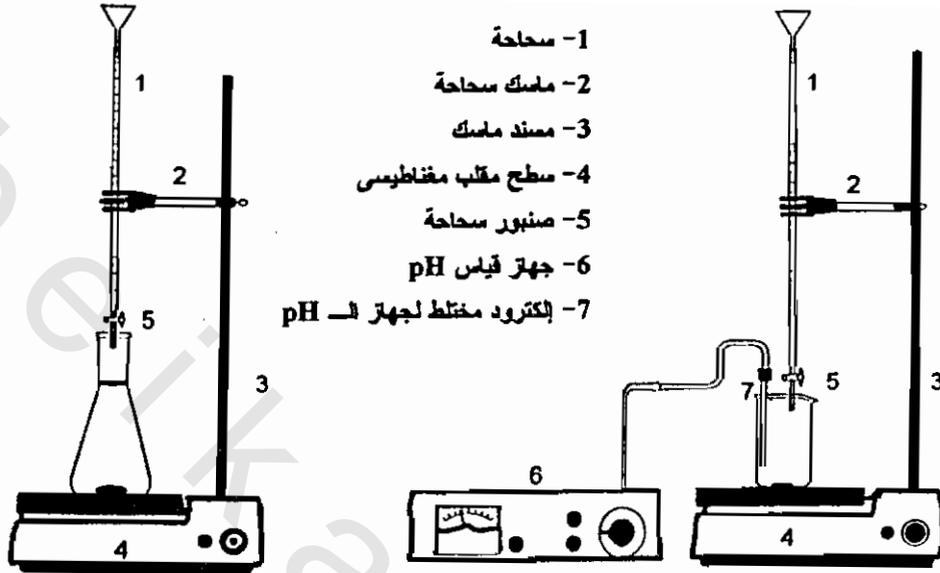
9.3. تحليل العينة الغذائية لتقدير الأحماض الكلية *Sample Analysis* :

هناك عدة طرق رسمية لتقدير الحموضة المعايرة في الأغذية المختلفة أقرتها الهيئة الأمريكية للمحللين الكيميائيين الرسمية *AOAC* والتي تصدر كل حوالي خمسة سنوات مرجعا يشمل كافة طرق التحليل الرسمية . وعلى أية حال ، فإن تقديرات الحموضة المختلفة تعتبر من التقديرات السهلة والبسيطة الروتينية والتي تتشابه فيها معظم خطوات التقدير .

وعادة ما يتم تحضير محلول سائل من العينة الغذائية (حوالي 10 مل) وتتم معايرته باستخدام محلول قياسي (غالباً 0.1 ع محلول هيدروكسيد صوديوم) حتى نقطة الإنتهاء لدليل كالفيولفيثالين . هذا وقد يستخدم تقدير فرق الجهد عندما تكون صبغات الأغذية الطبيعية كثيفة (كصلصة الطماطم ، عصير الفراولة إلخ) وتتداخل في تحديد نقطة الإنتهاء .

ويوضح الشكل (5.3) جهاز المعايرة بإحدى طريقتي تحديد نقطة الإنتهاء سواء طريقة فرق الجهد أو الطريقة اللونية .

وتجدر الإشارة في هذا الصدد لحدوث بعض المشاكل عند تقدير حموضة المركبات أو المواد الجيلية أو المواد الغذائية الصلبة مما يمنع الإنتشار السريع للقلوي أثناء التقدير مما يبطن ويصعب من الوصول لنقطة الإنتهاء بدقة . كما يفضل تكسير رغوة المواد الغذائية ذات الرغوة سواء بإضافة مواد مانعة للرغوة *Antifoam* أو بإحداث تفرغ . أما المواد الغذائية الصلبة المعلقة في محلول فتتباين جزئياتها أو قطعها في حموضتها ولذلك يجب طحنها جيدا في محاليل تعينتها بعناية في خلاط قبل المعايرة .



Colorimetric Titration

Potentiometric Titration

شكل (5.3): جهاز تقدير الحموضة المعايرة *Titratable acidity*

10.3. محتوى الأغذية من الأحماض *Acid Content in Food*

تتصف الأغذية بتعقيد تركيبها الكيميائي ففي حالة الأحماض التي نحن بصدد الحديث عنها تحتوي الأغذية على أحماض نورة كربس (ومشتقاتها) ، وأحماض دهنية ، وأحماض أمينية ، ومن الناحية النظرية تساهم هذه الأحماض في عملية المعايرة . ولا يمكن التمييز بين أنواع الأحماض المختلفة بالمعايرة الروتينية ولذلك قد يطلق على الحموضة المعايرة تعبير آخر هو الحموضة السائدة *predominant acidity* . وفي أغلب أنواع الأغذية يكون تركيبها من

الأحماض غير غامض ، ففي بعض أنواع الأغذية يوجد فقط حامضين سائدين بتركيزات عالية ، هذا وقد يتغير نوع الحامض السائد مع مرحلة النضج *maturity* . فعلى سبيل المثال ، يسود حمض الماليك في العنب قبل النضج بينما يسود حمض الطرطريك في ثمار العنب الناضجة . وتحدث نفس تلك الظاهرة في الكمثرى حيث يسود أولا حمض الماليك قبل النضج ثم حمض الستريك بعد النضج . ولحسن الحظ يتشابه تقريبا الوزن المكافئ للأحماض الشائعة في الأغذية ولذلك لا تتأثر كثيرا % للحموضة القابلة للمعايرة بالأحماض السائدة أو حتى بالإختيار الخاطئ للحامض السائد .

وتتميز الأغذية بالمدى الواسع من تركيزات الأحماض ، فقد يصل تركيز الأحماض إلى أقل من حدود الكشف في أنواع الأغذية أو قد يكون موجودة بتركيزات عالية محسوسة في أنواع أخرى من الأغذية . وللأحماض في الأغذية دور كبير في تحديد نكهتها وجودتها وتكسب الأغذية طعما حامضيا لاذعا . ويقال الإحساس بالطعم اللاذع مع زيادة تركيز السكريات . ونقل نسبة الأحماض مع تقدم درجة نضج الفواكه ويزداد في نفس الوقت تركيز السكريات . ويوضح جدول (5.3) أنواع الأحماض ونسبة السكريات في بعض أنواع ثمار الفاكهة عند نضجها . ومن أهم الأحماض الغذائية وأكثرها شيوعا في الفواكه والخضروات حامض الستريك والماليك ، وتتميز الخضروات الورقية بإحتوائها على نسبة عالية من حامض الأوكساليك . أما المنتجات اللبنية فيعتبر حامض اللاكتيك أهم أحماضها الغذائية . وتساهم الأحماض العضوية في القراءة الرفراكتومترية للمواد الصلبة الذائبة حيث يضاف مقابل كل 1 % أحماض عضوية مقدرة كحامض ستريك 0.2 % مواد صلبة ذائبة .

وهناك طرق أخرى حديثة تستخدم لتقدير الأحماض العضوية في الأغذية منها كروماتوجرافيا السائل ذات الأداء العالي *HPLC* وكذلك كهروكيميائيا وبأجهزة الإحساس الحيوية *Biosensors* ، وعندئذ تكون نسبة الأحماض المقدرة بتلك الطرق أعلى بنسبة حوالى 50 % عما لو قدرت بطريقة المعايرة .

جدول (5.3): الأحماض والنسبة المئوية للمواد الصلبة الذائبة في بعض الفواكه .

نوع الفاكهة	الحامض الرئيسي	% للحامض	% للمواد الصلبة الذائبة
تفاح <i>Apples</i>	ماليك	1.02 - 0.27	13.50 - 9.12
موز <i>Bananas</i>	ماليك /ستريك (1:3)	0.25	19.50 - 16.50
كريز <i>Cherries</i>	ماليك	1.86 - 0.47	18.00 - 13.40
توت <i>Carnberries</i>	ستريك ماليك	1.36 - 0.90 0.98 - 0.70	14.20 - 12.90
جريب فروت <i>Grape fruit</i>	ستريك	2.10 - 0.64	- 7.00
عنب <i>Grapes</i>	طرطريك/ماليك (2:3)	1.16 - 0.84	14.40 - 13.30
ليمون <i>Lemons</i>	ستريك	8.33 - 4.20	11.90 - 7.10
ليمون حامض <i>Limes</i>	ستريك	8.30 - 4.90	14.10 - 8.30
برتقال <i>Oranges</i>	ستريك	1.20 - 0.68	14.00 - 9.00
برقوق <i>Plums</i>	ستريك	2.00 - 1.00	12.30 - 11.80
كمثرى <i>Pears</i>	ماليك/ستريك	0.45 - 0.34	12.30 - 11.00
أناناس <i>Pineapples</i>	ستريك	0.84 - 0.78	16.80 - 12.30
فراولة <i>Strawberries</i>	ستريك	1.18 - 0.95	10.10 - 8.00
طماطم <i>Tomatoes</i>	ستريك	0.60 - 0.20	4.00

11.3. بعض الأسئلة المختارة

- 1- اشرح نظرية عمل أجهزة قياس الجهد ، ومعادلة *Nerst* ، وبين علاقتهما باستخدام أجهزة قياس الـ pH فى قياس تركيز أيونات الهيدروجين .
- 2- وضح الفرق بين إلكترود الكالوميل المشبع ، وإلكترود الفضة-كلوريد الفضة ثم صف تركيب الإلكترود الزجاجى والإلكترود المختلط .
- 3- عندما عدت من أجازة لمدة إسبوعين ، سألت فنى المعمل عن عينة عصير التفاح التى أعطيتها له قبل قيامك بالأجازة ، فقام الفنى بمعايرة جهاز الـ *pH Meter* بمحلول منظم واحد ، ثم قرأ pH عينة عصير التفاح غير المبستر بعد إزالته من الفريزر وكانت درجة حرارة العصير 40°ف . اشرح لماذا تودى طريقة القياس التى إتبعها الفنى لنتائج غير دقيقة .
- 4- بين أنواع الأحماض العضوية التى تستخدم فى التعبير عن الحموضة المعايرة فى المنتجات الغذائية التالية : أ- عصير برتقال ، ب- يوجورت ، ج- عصير تفاح ، د- عصير عنب ، هـ- سجق متخمّر .
- 5- لماذا تستخدم العلاقة بين البركس / نسبة الحامض كدليل على جودة نكهة بعض المواد الغذائية ، ولماذا يكون إستخدام أى منهما (البركس أو الحامض) على حدى غير كاف ؟
- 6- ما هى الطريقة التى توصى بها لتقدير نقطة الإنتهاء عند معايرة عصير الطماطم لتقدير الحموضة المعايرة *titratable acidity* ؟ ، ولماذا ؟
- 7- أجرى تقديرا للحموضة المعايرة لمشروب مياه غازية سبق غليه أو لم يسبق غليه حتى نقطة الإنتهاء لدليل الفينولفتالين . ماهى العينة التى تتوقع فيها زيادة الحموضة المعايرة عن الأخرى ؟ ، ولماذا ؟
- 8 - بماذا يفيد تقدير الحموضة الطيارة كدليل على جودة ناتج التخمير الخليكى ، وكيف يتم تقديرها ؟
- 9- ما هو سبب إختيار مركب فثالات البوتاسيوم الحامضى عند معايرة محلول الصودا الكاوية

القياسى لتقدير الحموضة المعايرة ؟

- 10- هل يمكن لعينة قدرت نسبة الحموضة فيها بـ 1.5 % حامض خليك أن توصف بأنها تحتوى على 1.5 % حامض ستريك ؟ علل إجابتك .
- 11- عندما كان ' المعيد ' يصحح التقرير العملى للطلبة ، كتب أحد الطلبة فى تقريره أن % للحموضة المعايرة لعصير العنب كانت 7.6 % حامض ستريك . أنكر سببان لماذا كانت هذه الإجابة خطأ ؟ وماهى الإجابة الصحيحة ؟

مسائل

- 1- كيف يمكنك تحضير 500 مل محلول 0.1 مولر من فوسفات الصوديوم NaH_2PO_4 ؟
- 2- إذا بدأت بحامض كبريتيك مركز نقى (36 عيارى) كيف يمكنك تحضير 1 لتر من محلول حامض كبريتيك 2 مولر ؟ وكم مل من محلول 10 ع صودا كاوية تلزم لمعادلة هذا الحامض ؟
- 3- كيف يمكنك تحضير 250 مل حامض هيدروكلوريك 2 ع من زجاجة محلول حامض هيدروكلوريك مركز (12 ع) ؟
- 4- كيف يمكنك تحضير 150 مل محلول صودا كاوية 10 % ؟
- 5- كيف يمكنك تحضير 1 لتر من محلول حامض خليك 0.04 مولر من حامض خليك ثلجى (17 ع) ؟
- 6- إذا كان حوالى 8.7 مل من محلول الصودا الكاوية المشبعة تلزم لتحضير 1 لتر صودا كاوية 0.1 ع ، فكيف يمكنك تحضير 100 مل صودا كاوية 1.0 ع ؟
- 7- ما هى عيارية (3+1) حامض هيدروكلوريك ؟
- 8- هل محلول حامض الخليك 1.0 % هو نفسه محلول حامض الخليك 0.1 مولر ؟
- 9- ما هى عيارية محلول صودا كاوية 40 % ؟
- 10- ما هو رقم الـ pH لمحلول حامض الهيدروكلوريك 0.057 مولر ؟

- 11 - ما هو رقم الـ pH لمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.025 ع ؟
- 12- إذا كان تركيز أيونات الهيدروجين H^+ فى الخل 1.77×10^{-4} مولر. فما هو رقم الـ pH له ؟ وما هو الحامض الرئيسى فى الخل ؟ وما هو تركيبه الكيمى ؟
- 13- إذا كان تركيز أيونات الهيدروجين H^+ فى عصير البرتقال 2.09×10^{-4} . إحسب رقم الـ pH ، وما هو الحامض الرئيسى فى عصير البرتقال ؟ وضح تركيبه .
- 14- إذا كان رقم الـ pH لبوجهورت بالفانيليا = 3.59 ، فما هو تركيز أيونات الهيدروجين؟ وما هو الحامض الرئيسى الموجود فى البوجهورت ؟ ، بين تركيبه .
- 15- إذا كان رقم الـ pH لجبلى التفاح = 3.30 ، فما هو تركيز أيونات الهيدروجين ؟ وما هو الحامض الرئيسى فى التفاح ؟ ، وما هو تركيبه ؟
- 16- كيف يمكن تحضير 100 مل من محلول فثالات البوتاسيوم الحامضية (KHP) 0.1 ع؟
- 17- كيف يمكنك تحضير 100 مل محلول سترات منظم 0.1 ع من حامض ستريك (لامائى) وسترات بوتاسيوم (الوزن الجزيئى 230.22) ؟

حل المسائل

- 1 - الوزن الجزيئى لملاح الفوسفات أحادى الصوديوم 120
وباستخدام المعادلة رقم 1 وهى (500 مل فوسفات الصوديوم) (التركيز المولر لفوسفات الصوديوم) = مللى مولات فوسفات الصوديوم
- (500 مل) (0.1 مولر) (120 جم/مول)/(1000 مل/لتر)
- 6 جرام "NaH₂PO₄"
- 2- المطلوب : تحضير 1000 مل محلول 2 مولر حامض كبريتيك مركز 36 ع (أى 18 مولر) .

∴ (18 مولر) (x مل) = (2 مولر) (1000 مل)

X مل = 111.1 مل حامض كبريتيك مركز تخفف إلى 1000 مل لإعداد محلول 2 مولر حامض كبريتيك .

ولحساب كم مل من محلول 10 ع NaOH تلزم لمعادلة هذا الحامض ، تطبيق المعادلة التالية :

$$(1000 \text{ مل } H_2SO_4)(2 \text{ مولر } H_2SO_4)(\frac{1}{2} \text{ ع } 2) = (x \text{ مل } NaOH)(10 \text{ ع } NaOH)$$
$$= 400 \text{ مل } NaOH$$

$$-3 \quad (250 \text{ مل}) (2 \text{ ع } HCl) = (x \text{ مل}) (12 \text{ ع } HCl)$$

X مل = 41.67 مل حامض هيدروكلوريك مركز تخفف في ورق معيارى إلى 250 مل .

4- محلول 10% صودا كاوية أى 10 جم NaOH/100 مل من المحلول . لذلك فلنحضر 150 مل من محلول 10% صودا كاوية ، يذاب 15 جم صودا كاوية في ماء ويكمل حجم المحلول إلى 150 مل .

5- باستخدام المعادلة : (0.04 مولر HOAc) (1 لتر) (1000 مل/لتر)

$$= (x \text{ مل}) (17 \text{ مولر } HOAc)$$

∴ x مل = 2.35 مل حامض خليك مركز تخفف في ورق معيارى إلى 1 لتر

6- 1 لتر من محلول الصودا الكاوية 1.0 عيارى يحتوى على 100 ملليمكافى ن 100 مل محلول الصودا الكاوية 1.0 ع يحتوى أيضا على 100 ملليمكافى . ∴ نفس حجم محلول الصودا الكاوية المشبعة (8.7 مل) يستخدم لتحضير أى من المحلولين السابقين .

7- يعنى (3+1) حامض هيدروكلوريك أن 1 جزء من حامض الهيدروكلوريك المركز يخفف بواسطة 3 أجزاء ماء أو كنسبة 1 إلى 4 أجزاء من المحلول النهائى فإذا كان تركيز حامض الهيدروكلوريك المركز 12 ع ... التركيز بعد التخفيف = $\frac{12}{4} \times 3 = 9 \text{ ع}$.

8- 1% محلول حامض خليك = 1 جم حامض خليك / 100 مل

أما 0.1 مولر حامض خليك = 0.1 مول حامض خليك / لتر x 60.05 جرام/مول

= 6.005 جرام حامض خليك/لتر = 0.60 جرام/100 مل

= 0.60 % حامض خليك .

لذا فإن محلولي حامض الخليك مختلفان في التركيز .

9 - 40% محلول صودا كاوية = 40 جرام NaOH / 100 مل = 400 جرام NaOH / لتر

= 10 مول / لتر = 10 ع

10 - حيث أن حامض الهيدروكلوريك يعتبر حامضا قويا لذلك فهو ينقسم إنقسامًا كليًا . لذلك

فإن التركيز المولر لحامض الهيدروكلوريك هو نفسه التركيز المولر لأيونات الهيدروجين

H^+ ، وأيونات الكلوريد Cl^- .

$(H^+) = 5.7 \times 10^{-2}$ مولر

$PH = - \log 5.7 \times 10^{-2}$ مولر

= (2 - 0.76)

= - (1.24)

= 1.24

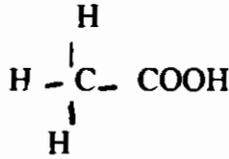
11- $(OH^-) = 0.025$ مولر = 2.5×10^{-2} مولر

$pOH = - \log 2.5 \times 10^{-2}$

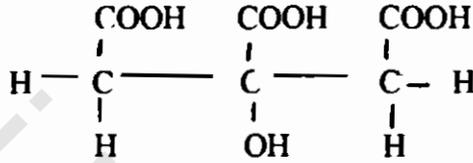
= - (2 + 0.4)

$\therefore pH = 14 - 1.6 = 12.4$

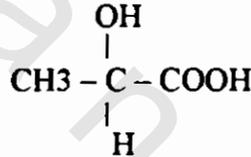
12- الـ $pH = 2.75$ (إستخدم المعادلة $pH = - \log [H^+]$ في حل المسألة .



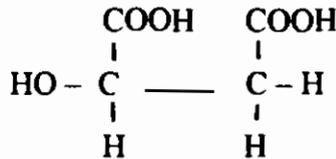
13- pH عصير البرتقال = 3.68 ، الحامض الرئيسي في عصير البرتقال هو حامض الستريك وتركيبه كالتالي :



14- تركيز أيونات الهيدروجين في اليوجورت = 1.1×10^{-4} مولر ، الحامض الرئيسي في اليوجورت هو حامض اللاكتيك ، وتركيبه كالتالي :



15- تركيز أيونات الهيدروجين في جيلي التفاح = 5.0×10^{-4} ، الحامض الرئيسي في التفاح هو حامض الماليك ، تركيبه كالتالي :



16- الوزن المكافئ لفتالات البوتاسيوم الحامضية 204.22 جم/مكافئ .

∴ لإعداد 100 مل 0.1 ع يذاب 2.0422 جم من فتالات البوتاسيوم في الماء ويكمل

الحجم في دورق معيارى إلى 100 مل .

17- الوزن المكافئ لحمض الستريك اللاماني = 64.04 جم/مكافئ ، ولذلك فإن وزن
حامض الستريك (CA) سيكون كالتالي :

$$\text{وزن الـ CA} = \frac{100 \text{ مل} \times 64.04 \text{ جم/مكافئ} \times 0.1 \text{ مكافئ/لتر} = 0.6404 \text{ جرام}}{1000 \text{ مل/لتر}}$$

أما سترات البوتاسيوم فهي عبارة عن حامض ستريك أزيل منه أيون هيدروجين من
أيوناته الثلاثة . لذلك فإنه يكون له مكافئ واحد أقل في المول منه عما هو الحال وفي
حامض الستريك . والوزن المكافئ لسترات البوتاسيوم يساوي :
[وزنه الجزيئي (230.22) مقسوما على 2 (أيوني الهيدروجين بالجزئ)] أي 115.11 .
ولهذا فإن وزن سترات البوتاسيوم يساوي :

$$\text{وزن سترات البوتاسيوم} = \frac{100 \text{ مل} \times 115.11 \text{ جم/مكافئ} \times 0.1 \text{ مكافئ/لتر}}{1000 \text{ مل}} = 1.1511 \text{ جرام}$$

REFERENCES المراجع .12.3

- AOAC International. 1995. Official Methods of Analysis. 16th ed. AOAC International, Gaithersburg .*
- Beckman Instruments. 1995. The Beckman Handbook of Applied Electrochemistry. Bulletin No. BR. 7793B. Fullerton, CA.*
- Harris, D.C. 1995. Quantitative Chemical Analysis, 4th ed. W.Freeman, New York.*
- Pomeranz, Y. and Meloan, C.E. 1994. Food Analsis: Theory and Practice, 3rd ed. Champan & Hall, New York.*
- Sadler, G. D. and Murphy, P.A. 1998. Food Analysis 2nd ed. Edited by S. Suzanne Nielsen, Aspen Pub. Gaitheburg, Maryland.*