

**ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ**

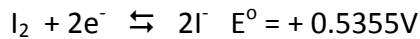
**ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ**

**ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΚΙΟ<sub>3</sub>**

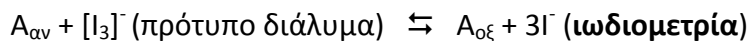
**Αθήνα, 2018**

## ΙΩΔΙΟΜΕΤΡΙΑ - ΙΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

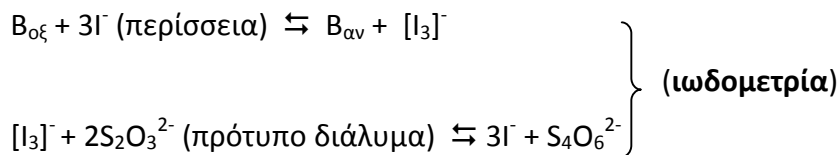
### Ημιαντίδραση αναγωγής του ιωδίου



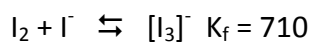
- Η ευρεία χρήση του ιωδίου οφείλεται στην τιμή του κανονικού δυναμικού του ζεύγους  $\text{I}_2 - \text{I}^-$ , που βρίσκεται περίπου στο μέσον του πίνακα των κανονικών δυναμικών αναγωγής και επιτρέπει:
- ◆ Αφ' ενός μεν τον **άμεσο προσδιορισμό αναγωγικών** με πρότυπο διάλυμα ιωδίου (**ιωδιομετρία**)



- ◆ Αφ' ετέρου τον **έμμεσο προσδιορισμό οξειδωτικών**, που αντιδρούν με περίσσεια ιόντων  $\text{I}^-$  οπότε παράγεται ιώδιο, χημικώς ισοδύναμο με το οξειδωτικό, το οποίο και ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα αναγωγικού, π.χ.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (**ιωδομετρία**)



- Το ιώδιο διαλύεται στο  $\text{H}_2\text{O}$  λίγο ( $1,3 \times 10^{-3} \text{ M}$  στους  $25^\circ\text{C}$ ), διαλύεται όμως άφθονα σε υδατικά διαλύματα ιόντων  $\text{I}^-$ , λόγω σχηματισμού των ιόντων τριιωδίου,  $[\text{I}_3]^-$ :



- Σ' αυτά τα διαλύματα το ιώδιο βρίσκεται ποσοτικά με τη μορφή  $[\text{I}_3]^-$
- Μερικές φορές όμως γράφουμε στις εξισώσεις  $\text{I}_2$ , ενώ αναφερόμαστε στο  $[\text{I}_3]^-$  για ευκολότερη ισοστάθμιση των εξισώσεων των αντιδράσεων και κατανόηση των στοιχειομετρικών σχέσεων.

## ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

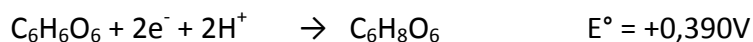
**Βιβλιογραφία:** «Ποσοτική Ανάλυση» των Θ.Π. Χατζηγιάννου, Α.Κ. Καλοκαιρινού και Μ. Τιμοθέου-Ποταμιά, Αθήνα 1998, Κεφάλαιο 12

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το ασκορβικό οξύ ( $C_6H_8O_6$ ), κοινώς γνωστό ως βιταμίνη C, είναι μια βιταμίνη απαραίτητη για τη σωστή ανάπτυξη και διατήρηση στη ζωή του ανθρώπινου οργανισμού. Είναι η πρώτη βιταμίνη που παρασκευάστηκε συνθετικά και υπάρχει σε φυσικές τροφές όπως σε φρούτα και λαχανικά, ως πρόσθετο σε πολλά είδη διατροφής και σε φαρμακευτικά σκευάσματα.

Το ασκορβικό οξύ διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό διαφόρων ιστών, υποβοηθά και συμμετέχει στη σύνθεση των ορμονών των επινεφριδίων. Η έλλειψή του από τον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί το σκορβούτο που εκδηλώνεται με αλλοιώσεις και αιμορραγίες στα ούλα, το δέρμα, τις βλεννογόνους, τη μύτη και τα έντερα.

Το ασκορβικό οξύ παρουσιάζει αναγωγικές και όξινες ιδιότητες (είναι διπρωτικό οξύ με  $K_{a1} = 6,8 \times 10^{-5}$ ,  $K_{a2} = 2,7 \times 10^{-12}$ ), που οφείλονται στην ενολική του ομάδα  $[-C(OH)=(OH)C-]$ . Μπορεί να προσδιοριστεί με αλκαλιμετρική ογκομέτρηση οπότε ογκομετείται ως μονοπρωτικό οξύ. Οι πιο συνηθισμένες όμως μέθοδοι προσδιορισμού του βασίζονται στον ισχυρό αναγωγικό του χαρακτήρα, που είναι και η πιο σημαντική του ιδιότητα. Με αυτόν σχετίζεται και ο ρόλος του ως βιταμίνης.



δεϋδροασκορβικό οξύ                      ασκορβικό οξύ

Έτσι, ο προσδιορισμός του γίνεται συνήθως είτε **ιωδιομετρικά** είτε **με ιωδικό κάλιο**.

- **Προτιμάται** η ογκομέτρηση με **πρωτογενές πρότυπο ιωδικού καλίου** διότι η ιωδιομετρική μέθοδος παρουσιάζει κάποια μειονεκτήματα, όπως την ανάγκη τιτλοδότησης του διαλύματος του ιωδίου και τα πολλά σφάλματα στα οποία υπόκεινται οι ιωδιομετρικές μέθοδοι.

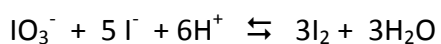
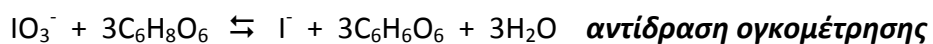
Εξ αιτίας των αναγωγικών του ιδιοτήτων, τα διαλύματα του ασκορβικού οξέος και ιδίως τα αλκαλικά είναι ασταθή γιατί οξειδώνονται εύκολα από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η αναγωγική ισχύς του ασκορβικού οξέος αυξάνει, αυξανόμενου του pH. Η οξείδωσή του επιταχύνεται από την παρουσία ιχνών ιόντων βαρέων μετάλλων, κυρίως του Cu, φωτός και θερμότητας. Επίσης, τα διαλύματα του ασκορβικού οξέος υφίστανται βακτηριακή αποσύνθεση. Για όλους τους παραπάνω λόγους τα διαλύματα του ασκορβικού οξέος φυλάσσονται αφενός σε κλειστές και σκουρόχρωμες φιάλες και αφετέρου σε χαμηλή θερμοκρασία. Εάν δε προστεθεί EDTA για τη δέσμευση των μεταλλοϊόντων και μυρμηκικό οξύ ως αντιβακτηριακός παράγοντας, τα διαλύματα του ασκορβικού οξέος καθίστανται σταθερότερα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Παρ' όλα αυτά για μετρήσεις ακριβείας, ενδείκνυται η καθημερινή τιτλοδότησή τους, η οποία συντελείται είτε με πρότυπο διάλυμα ιωδίου είτε με πρωτογενές πρότυπο διάλυμα ιωδικού καλίου.

Στην **παρούσα άσκηση ο προσδιορισμός του ασκορβικού οξέος γίνεται με πρωτογενές πρότυπο ιωδικού καλίου**.

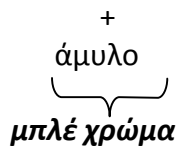
## ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΗ ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΜΕ ΙΩΔΙΚΟ ΚΑΛΙΟ

### ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Το διάλυμα ασκορβικού οξέος ογκομετρείται με πρωτογενές πρότυπο διάλυμα ιωδικού καλίου (**παρατ. 1**) σε μερικώς όξινο με υδροχλωρικό οξύ περιβάλλον, παρουσία δείκτη αμύλου:



*ενδεικτική αντίδραση*



### ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

1. Ιωδικό κάλιο, πρωτογενής πρότυπη ουσία
2. Πρωτογενές πρότυπο διάλυμα ιωδικού καλίου 0,1000 N (0,01667 M)
3. Διάλυμα υδροχλωρικού οξέος 2M
4. Διάλυμα αμύλου

## ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

### A. Παραλαβή και παρασκευή αγνώστου διαλύματος

Σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml (που κάθε φοιτητής αφήνει καθαρή και απιοντισμένη με τον αριθμό θέσης του γραμμένο ευκρινώς πάνω σ' αυτή) έχει τοποθετηθεί από το παρασκευαστήριο κάποια ποσότητα αγνώστου διαλύματος ασκορβικού οξέος. Το δείγμα αραιώνεται με απιοντισμένο νερό μέχρι τη χαραγή **προσεκτικά**.

### B. Παρασκευή και υπολογισμός της κανονικότητας του πρωτογενούς προτύπου διαλύματος ιωδικού καλίου

Ζυγίζονται με ακρίβεια αναλυτικού ζυγού **0,885–0,895** g πρωτογενούς προτύπου ιωδικού καλίου ( $\text{KIO}_3$ , **παρατ. 2**) σε **καθαρό** ποτήρι ζέσης των 400 mL. Διαλύεται το στερεό με μικρή ποσότητα απιοντισμένου νερού, μεταφέρεται ποσοτικά σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL και αραιώνεται **ακριβώς** προσεκτικά με απιοντισμένο νερό μέχρι τη χαραγή (**παρατ. 3**). Ακολουθεί **πολύ καλή ανάμιξη**.

### Γ. Ογκομέτρηση Αγνώστου Διαλύματος Ασκορβικού Οξέος

Από το άγνωστο διάλυμα του ασκορβικού οξέος, μετά την αραιώση και καλή ανάμιξη του, φέρονται με σιφώνιο 25,00 mL σε κωνική φιάλη των 250 mL, προστίθενται 25 mL διαλύματος HCl 2M (με ογκομετρικό κύλινδρο των 50 ή 100 ml), 2 mL διαλύματος αμύλου (με ογκομετρικό κύλινδρο των 10 mL, **παρατ. 4**) και το διάλυμα ογκομετρείται με το πρωτογενές πρότυπο διάλυμα ιωδικού καλίου μέχρι της εμφάνισης μόνιμου κυανοϊώδους χρώματος (που παραμένει για τουλάχιστον 30 s). Εκτελούνται τρεις προσδιορισμοί και υπολογίζεται η περιεκτικότητα του αγνώστου διαλύματος σε mg ασκορβικού οξέος ανά ml διαλύματος, από τη σχέση:

$$\frac{\text{mg C}_6\text{H}_8\text{O}_6}{\text{ml}} = \frac{V (\text{ml})_{\text{KIO}_3} \times N (\text{meq/ml})_{\text{KIO}_3} \times 176,13/2 (\text{mg/meq}) \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_6}{25,00 \text{ ml}}$$

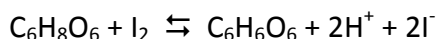
## ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1. Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, το ασκορβικό οξύ προσδιορίζεται και με ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα ιωδίου.
2. Το στερεό πρωτογενές πρότυπο του ιωδικού καλίου έχει ήδη ξηρανθεί στους 120 °C επί δύο ώρες από το παρασκευαστήριο.
3. Κατά την αραιώση του διαλύματος ιωδικού καλίου απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή γιατί επειδή το  $\text{KIO}_3$  είναι πρωτογενές πρότυπο η κανονικότητά του υπολογίζεται, χωρίς τιτλοδότηση, από τη μάζα του που ζυγίζεται και τον τελικό όγκο του διαλύματος που παρασκευάζεται, με βάση τη σχέση:

$$N (\text{meq/ml}) = \frac{m (\text{mg}) \text{ πρωτογενούς προτύπου } \text{KIO}_3}{214,00/6 (\text{mg } \text{KIO}_3/\text{meq}) \times 500,0 \text{ ml}}$$

**Προσοχή!!** Το διάλυμα  $KIO_3$  είναι ο **τιτλοδότης** και τοποθετείται μετά την παρασκευή του (αραίωση και ανάμιξη) **στην προχοΐδα**.

4. Στις **επόμενες δύο ογκομετρήσεις το άμυλο προστίθεται όχι στην αρχή αλλά λίγο πριν από το τελικό σημείο της ογκομέτρησης** (περίπου 3 ml πριν από το τελικό σημείο της πρώτης ογκομέτρησης). Αυτό διότι σε όξινα διαλύματα το άμυλο υδρολύεται σε προϊόντα, που παρέχουν ερυθρωπό μη αντιστρεπτό χρώμα το οποίο παρεμποδίζει την παρατήρηση της αληθινής χρωματικής αλλαγής στο τελικό σημείο. Επίσης, η παρουσία ιωδίου επιταχύνει την υδρόλυση αυτή.
5. Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης είναι δυνατό να δημιουργηθεί **τοπική περίσσεια του τιτλοδότη** στο ογκομετρούμενο διάλυμα, λόγω αναποτελεσματικής ανάδευσης ή γρήγορης προσθήκης του τιτλοδότη, με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί πρόωρα η ενδεικτική αντίδραση και να χρωματιστεί πρόωρα το διάλυμα κυανό (συνήθως σκούρο). Τελικά όμως, **δεν προκύπτει σφάλμα** στην ανάλυση διότι το ιώδιο, που παράγεται πρόωρα, αντιδρά με το ασκορβικό οξύ που δεν έχει ακόμη ογκομετρηθεί, σύμφωνα με την αντίδραση:



χωρίς να μεταβάλλεται η στοιχειομετρία της αντίδρασης ογκομέτρησης. Στην περιοχή όμως του ισοδύναμου σημείου απαιτείται προσοχή διότι εκεί, το ιώδιο που παράγεται πρόωρα **αντιδρά αργά** με το ασκορβικό οξύ, αφενός επειδή η συγκέντρωση του ασκορβικού οξέος, που δεν έχει ακόμη ογκομετρηθεί, είναι μικρή και αφετέρου διότι η παρουσία του αμύλου επιβραδύνει την αντίδραση αυτή. Έτσι, απαιτείται **έντονη ανάδευση** του ογκομετρούμενου διαλύματος καθόλη τη διάρκεια της ογκομέτρησης. Ειδικά, **στην περιοχή του ισοδύναμου σημείου η προσθήκη του τιτλοδότη θα πρέπει να γίνεται κατά σταγόνες** και συγκεκριμένα κάθε νέα σταγόνα του τιτλοδότη να προστίθεται μόνο μετά τον αποχρωματισμό του διαλύματος από την προηγούμενη.