تعيين النسبة المئوية بالوزن لحمض الخليك في عينات من الخل التجاري الزاوية - ليبيا

د. مصطفى العربي بن عامر - أ. فرج عبدالجليل المودي - أ. مبروكة مولود حمزة
(1) كلية التربية الزاوية جامعة الزاوية (2) كلية الصيدلة الزاوية جامعة الزاوية

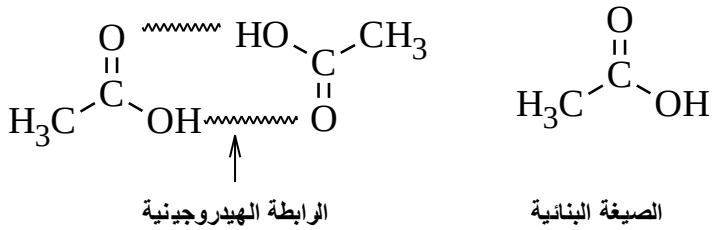
الملخص:

في هذه الدراسة تم تعيين النسبة المئوية بالوزن لحمض الخليك التجاري في عينات مختلفة من السوق الليبي (العينات من A-H) وذلك باستخدام طريقة المعايرة بواسطة محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم(NaOH) المضبوط عياريته عن طريق حمض الهيدروكلوريك مضبوط العيارية بواسطة (0.1N) عياري من المادة القياسية الأولية كربونات الصوديوم(Na_2CO_3) واستخدام دليل المعايرة الفينولفثالين. وكانت النسبة المئوية بالوزن لجميع العينات(A,H-D) 13.8-6.45% وفقاً للمعدل الدولـــي (لا تقل عن 5-6%) عدا العينتين (B وC) كانت أقل من المعدل 2.24 و 03.02% على التوالي.

المقدمـــة:

حمض الخل واسمه الشائع حمض الأسيتيك (Acetic acid)حامض اليفاتي أحادي القاعدية والاسم مشتق من كلمة(*acetum*) الكلمة اللاتينية ومعناه الخل[6،7]بينما الاسم النظامي وفقاً للاتحاد الدولي للكيمياء البحثية والتطبيقية ويرمز لهاب(**IUPAC**) حمض الإيثانويك(Ethanoic Acid)،**بينما حمض الخل الجليدي** هو الاسم الشائع لحمض الخل الخالي من الماء. ومصدر الاسم من البلورات المشابـه للجليد التي تتشكل عند درجة17 °م متحولة إلى سائل عديم اللون يغلى عند درجة118^{0}م ورائحته تشبه الخل، وكثافته أعلى من الماء ويمتزج بالماء بجميع النسب وهو في محاليله المخففة غير سام بينما في المحاليل المركزة كاوي وحارق للجلد[6،1]. وحمض الخـل هـو حمض عضـوي ضعيـف (Pka=4.7) وتابت الحموضة عند درجة 25^0 م تساوي (1.77×10^{-4}) يذوب في الماء والخل هو عبارة عن محلول مخفف لحمض الخليك يحتوي على نسبة مئويـة مـن (5 – 6%) وزن/حجم وتقريباً كثافته (1.02 جم/سم^3) وحمض الخليك يتبع كيميائيا للأحماض الكربوكسيلية(RCOOH)[3،2] والصيغة الجزيئية له(CH_3COOH) بينما الصيغة البنائية كما موضحه في الشكل رقم(1) ويكون الشكل الهندسي لجزيئة حمض الخليك مستوي (Planar) و ذرة الكربون مجموعة الكربونيل(C=O)مهجنة من نوع (SP^2) بحيث تكون قيمـة زوايـا (C-C-O) و(O-C-O) هي (120^0) وترتبط الأحماض الكربوكسيلية مع بعضها بواسطة

الروابط الهيدروجينية مما يؤدي إلى ارتفاع درجة غليانها كما موضح بالشكل (1)[5،4].



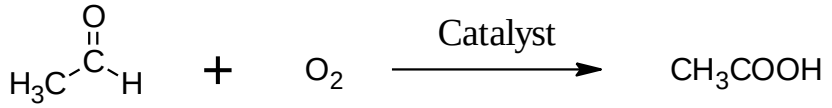
شكل رقم (1)الصيغة البنائية والرابطة الهيدروجينية لحمض الخليك.

ويتم الحصول على الخل من النواتج الطبيعية كما يلي:

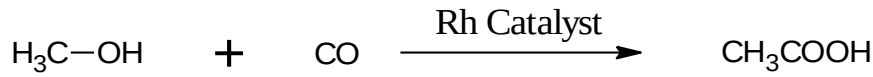
1.التقطير الإتلافي للخشب.
2. تخمر الكحول الإيثيلي في وجود كمية وافرة من الهواء وبفعل الخميرة الهوائية ميكودرما أسيتي (Micodermaacti) ينتج حمض الخليك وماء كما موضح في المعادلة التالية[1].

ويحضر حمض الخليك تجارياً بطريقتين:

1.أكسدةالإيثانال(اسيتالدهايد)في وجود الأكسجين وعامل مساعدوفقً المعادلة التالية[1]



2.تفاعل أول أكسيد الكربون مع الميثانول في وجود عنصر الروديوم كما موضحاً في المعادلة التالية



ويعد حمض الفورميك أبسط الأحماض الكربوكسيلية وهو كاشف كيميائي هام ومادة كيميائية صناعية تستخدم في إنتاج البولي إيثلين المستخدم في صناعة قوارير المياه التجارية والمشروبات الغازية وخلات السيليلوز المستخدمة بشكل أساسي في تصنيع أفلام التصوير وخلات البولي فينيل المستخدمة في تصنيع غراء الخشب، فضلاً عن الألياف الصناعية والأقمشة ويستخدم حامض الخل المخفف كثيراً في إزالة الترسبات الكلسية وصناعة الأغذية بوصفة منظم الحموضة.

ومحلوله المخفف يعرف بالخل ويستخدم في صناعة المخللات وفي تعليب اللحوم والأسماك، وفي تصنيع الكثير من المواد العطرية والمذيبات، وفي دباغة الجلود وصناعة النسيج ، ويوجد أيضاً في إفرازات جسم الإنسان كالبول والعرق[1] .

ويحصل على الخل من التفاح، والذي يعرف تجارياً باسم خل التفاح، ويحصل عليه أيضاَ من قصب السكر، الأرز، الشعير، جـوز الهند، النخيل، التمور، الزبيب، العسل، والكيوي.

ويراعى في الخل أن يكون رائقًا شفافًا خاليًا من الرواسب الصلبة أو الأغشية العالقة أو الطافية أو المحتوية على بكتريا حمض الخليك، وأن يكون قديمًا غير حديث التـحضير حتى تتوفر فيه النكهة المميزة للخل الجيد وألا يقل تركيز حامض الخليك فيه عن 6%.
وعند صناعته يفضل استخدام الأواني غير المعرضة للصدأ أو التآكل حتى لا تتفاعل مع المحاليل الملحية أو الحمضية المتكونة أثناء عمليات التخمر، ومن أكثر الأواني المستخدمة في عمليات التخليل الأوعية الخشبية "البراميل" ويفضل المصنعة من خشب الأرو أو السدر، ولابد من تنظيفها قبل الاستعمال وإزالة أي روائح فيها حيث تغسل بمحلول صودا كاوية (2/1%) ثم بالماء والصابون وتغسل جيدًا بالماء قبل الاستعمال لإزالة آثار القلوي وعند تخليل كميات صغيرة من الخضراوات يفضل استخدام أوعية مصنوعة من الفخار أو الزجاج حتى لا تتفاعل مع حمض الخليك.

ويستخدم الخل كمادة حافظة لطعام لمئات السنين نظراً لخواصه المضادة للبكتيريا يمكن أن يعمل بشكل فعال كمادة حافظة جيدة للأكل عن طريق التحكم في الكائنات الدقيقة التي تهاجم الغذاء وتسبب له التحلل[1].
والخل مفيد لمرضى السكر وأجري الاختبار على آثار الخل على عدد اثنين من مرضى السكري، البحوث كشفت أن للخل تأثير على تحفيز الأنسولين في مرضى السكر وعند تناول عدد(2) ملعقة شاي من الخل تقوم بتحسين حالة مرضى

السكري وفي حالة مقاومة الأنسولين ساعد الخل في زيادة الحساسية له والخل مفيدً وله أثار إيجابية في خفض سكر الدم.

أضرار حمض الخليك:

حمض الخل هو مادة أكالة، وبخاره يسبب التهيج للعيون، وجفاف وحرق الأنف، واحتقان الحلق والرئتين. وهو حمض ضعيف لأنه في الظروف القياسية لدرجة الحرارة والضغط، يتواجد الحمض المتفكك في توازن مع الشكل غير المتفكك في شكل محاليل مائية، على النقيض من الحموضة القوية، التي تنفصل تمامًا.[1،6]

الجزء العملي:

طريقة التحليل كانت وفقا للطرق القياسية الامريكية في اختبار حموضة الخل(ASTM) [11]

المواد والأدوات الكيمائية اللازمة للتجربة

- محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم.
- محلول من الخل التجاري المخفف.
- دليل المعايرة الفينولفثالين.
- سحاحة(50 مل).
- ماصة(10مل).
- دورق مخروطي.
- حامل خشبي.

خطوات العمل:

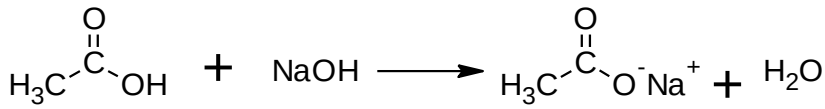
1- تملأ السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي تركيزة(0.182N)عياري بعد تثبيتها على الحامل الخشبي.

2- انقل (25مل) من الخل التجاري المراد تعيين تركيزه بالماصة الحجمية إلى دورق حجمي سعة(100مل) ونكمل بالماء المقطر إلى العلامة مع الرج وبهذا يكون معامل التخفيف (4) مرات.

3- أنقلً (10مل) من محلول الخل المخفف السابق الى دورقٍ مخروطي وأضف إلية(2–3) قطرات من دليل المعايرة الفينولفثالين مع الرج جيداً.

4- تبدأ المعايرة بإضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي قطرة قطرة حتى نصل لنقطة المكافئ النظرية والتي عندها يتغير لون المحلول من عديم اللون إلى اللون الوردي باهت ثم نكرر التجربة على الأقل ثلاثة مرات بنفس الخطوات السابقة ونحسب متوسط الحجم المضاف (المستهلك) من محلول هيدروكسيد الصوديوم(NaOH).

معادلة معايرة حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم



العينة(A)

رقم التجربة	حجم الخل التجاري (مل)	قراءة السحاحة لهيدروكسيد الصوديوم (مل)	حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك (مل)
1	10	15.2 - 0.0	15.2
2	10	30.4 -15.2	15.2
3	10	45.6 -30.4	15.2

متوسط حجم هيدروكسيد الصوديوم(مل)= مجموع حجم هيدروكسيد الصوديوم(مل) مقسوم على عدد المرات

متوسط حجم هيدروكسيد الصوديوم=$\frac{15.2+15.2+15.2}{3}$= 15.2مل

العينة(B)

رقم التجربة	حجم الخل التجاري (مل)	قراءة السحاحة لهيدروكسيد الصوديوم (مل)	حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك (مل)
1	10	5.5- 0.0	5.5
2	10	11 – 5.5	5.5
3	10	16.5- 11	5.5

متوسط حجم هيدروكسيد الصوديوم= $\frac{5.5+ 5.5+ 5.5}{3}$ =5.5 مل

العينة (C)

رقم التجربة	حجم الخل التجاري (مل)	قراءة السحاحة لهيدروكسيد الصوديوم (مل)	حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك (مل)
1	10	6.9- 0.0	6.9
2	10	13.9 - 6.9	7
3	10	21 -13.9	7.1

متوسط حجم هيدروكسيد الصوديوم= $\frac{7.1+7.0+6.9}{3}$ = 7.0 مل

العينة (D)

رقم التجربة	حجم الخل التجاري (مل)	قراءة السحاحة لهيدروكسيد الصوديوم (مل)	حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك (مل)
1	10	23.3 - 0.0	23.3
2	10	46.8- 23.3	23.5

3	10	23.4 - 0.0	23.4

متوسط حجم هيدروكسيد الصوديوم= $\frac{23.4+23.5+23.3}{3}$ = 23.4 مل

العينة (E)

رقم التجربة	حجم الخل التجاري (مل)	قراءة السحاحة لهيدروكسيد الصوديوم (مل)	حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك (مل)
1	10	28.4-0.0	28.4
2	10	28.3- 0.0	28.3
3	10	28.5-0.0	28.5

متوسط حجم هيدروكسيد الصوديوم= $\frac{28.5+28.3+28.4}{3}$ = 28.4 مل

العينة (F)

رقم التجربة	حجم الخل التجاري (مل)	قراءة السحاحة لهيدروكسيد الصوديوم (مل)	حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك (مل)
1	10	29.5-0.0	29.5
2	10	29.5 - 0.0	29.5
3	10	29.5-0.0	29.5

متوسط حجم هيدروكسيد الصوديوم= $\frac{29.5+29.5+29.5}{3}$ = 29.5 مل

العينة (G)

رقم التجربة	حجم الخل التجاري (مل)	قراءة السحاحة لهيدروكسيد الصوديوم (مل)	حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك (مل)
1	10	31.8 - 0.0	31.8
2	10	31.9 - 0.0	31.9
3	10	31.7 - 0.0	31.7

متوسط حجم هيدروكسيد الصوديوم $= \frac{31.7+31.9+31.8}{3} = 31.8$ مل

العينة (H)

رقم التجربة	حجم الخل التجاري (مل)	قراءة السحاحة لهيدروكسيد الصوديوم (مل)	حجم هيدروكسيد الصوديوم المستهلك (مل)
1	10	15.7- 0.0	15.7
2	10	31.3-15.7	15.6
3	10	15.8-0.0	15.8

متوسط حجم هيدروكسيد الصوديوم= $\frac{15.8+15.6+15.7}{3} = 15.7$ مل

الحسابات والنتائج:

الطريقة الأولى

1- احسب متوسط الحجم المضاف (المستهلك) من محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي(0.182)عياري في كل عينة
2- حجم حمض الخل المخفف 10 مل مجهول التركيز

3- احسب تركيز الحمض المخفف عند نقطة التعادل لكل عينة.
عدد مللي مكافئات هيدروكسيد الصوديوم = عدد مللي مكافئات الحمض

$$N_1 \text{ X } V_1 = N_2 \text{ X } V_2$$

4- تركيز حمض الخليك في العينة المركزة = تركيز العينة المخففة × معامل التخفيف.
5- بمعلومية كثافة المحلول في اللتر احسب كتلة المحلول
كتلة المحلول = 1 لتر × 1000سم^3/لتر × كثافة المحلول جم /سم^3
6- وزن حمض الخليك = تركيز الحمض في العينة المركزة × الوزن المكافئ للحمض
7- النسبة المئوية بالوزن % = كتلة الحمض / كتلة المحلول × 100

الطريقة الثانية:
1- احسب تركيز الحمض المخفف عند نقطة التعادل
عدد مللي مكافئات هيدروكسيد الصوديوم = عدد مللي مكافئات الحمض

$$N_1 \text{ X } V_1 = N_2 \text{ X } V_2$$

2- الوزن المكافئ لحمض الخليك = الوزن الجزيئي/عدد الهيدروجين البديل = 60 مكافئ
3- وزن حمض الخليك النقي = Eq.Wt × V × N
4- النسبة المئوية بالوزن للحمض (%) = وزن حمض الخليك النقي / وزن العينة × 100.
5- نسبة الاسترداد(% Recovery) = $100 \text{ x } M_{CH3COOH}/(m_1 - m_2)$
m_1 و m_2 تمثل عدد المولات لكل من حمض الخليك في العينة و اختبار الاسترداد Recovery check. $M_{CH3COOH}$ تمثل التركيز المولاري لحمض الخليك المضاف لغرض اختبار الاسترداد و M = N في حالة حمض الخليك.

الجدول رقم(1) يوضح البيانات للعينات (A-H)

العينات	A	B	C	D	E	F	G	H
حجم (NaoH) المستهلك(مل)	15.2	5.2	7.0	23.4	28.4	29.5	31.8	15.7
عدد مرات التخفيف	4	4	4	4	4	4	4	4
حجم العينة (مل)	10	10	10	10	10	10	10	10
التركيز العياري في العينة المخففة	0.27	0.09	0.13	0.426	0.516	0.536	0.58	0.286
التركيز العياري في العينة المركزة	1.09	0.38	0.51	1.704	2.067	2.144	2.32	1.144
وزن العينة بالجرام	25.5	25.5	25.3	25.5	25.24	25.24	25.24	25.18
كثافة العينة (جم/ سم^3)	1.02	1.02	1.01	1.02	1.009	1.009	1.009	1.007
وزن الحمض النقي (جم)	1.64	0.57	0.76	2.556	3.096	3.216	3.48	1.716
النسبة المئوية بالوزن(%)	6.45	2.24	3.02	10.0	12.27	12.74	13.8	6.83

الجدول رقم(2) يوضح النسبة المئوية بالوزن لحمض الخليك في العينة

ر.م	العينات	النسبة المئوية بالوزن لحمض الخليك في العينة % w/w	نسبة الاسترداد % Recovery
1	A	06.45	%95
2	B	02.24	%85
3	C	03.02	%97
4	D	10.02	%92
5	E	12.27	%80
6	F	12.74	%92
7	G	13.80	%88
8	H	06.83	%87

الخاتمة :

اجريت التجارب العملية لتعيين النسبة المئوية بالوزن لحمض الخليك التجاري في عينات مختلفة من السوق الليبي (H-A) وذلك باستخدام طريقة المعايرة بواسطة محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) المضبوط عياريته وكانت النتائج تتراوح من (2.24-13.8%).والخل الموصي به حسب المواصفات الليبية كما سبق ذكره وهو محلول مخفف لحمض الخليك يحتوي على نسبة مئوية لا تقل عن (5–6%) بالوزن. وفي خطوة لمقارنة نتائج الدراسة بالمواصفات القياسية العالمية، فوفقا للمواصفات القياسية الأمريكية نسبة حمض الخليك في الخل التجاري لا تقل عن 4%[8]، والمواصفات القياسية الأوروبية لا تقل نسبة الحموضة عن 5%[9]، والصينية قسمت إلى ثلاث درجات والتي تعتمد

على تركيز حمض الخليك في الخل بحيث تتراوح من (3.5-4.5%)، (4.5-6%) و(>6%)[10]. وبمقارنة نتائج الدراسة بالمواصفات القياسية العالمية المذكورة اعلاه يتضح مدى ملائمتها لأغلب النتائج المتحصل عليها عدا العينات B و C فكانت اقل من المواصفات العالمية في صناعة الخل.

الهوامش

1- الكيمياء العضوية والحيوية (شعبة العلوم الطبية) تأليف د/ إبراهيم مصطفى فحيل البوم، د/ فتحي سالم معتوق، حسين السلطني، د/خالد قدارة2001/ 2002م
2- الكيمياء المعملية تأليف د/ حسين العبد السلطني، د/ المختار أبوخريص الشيباني 2002 /2003م مصلحة الوسائل التعليمية
3- أصول الكيمياء العضوية د/ عادل احمد جرار الطبعة الثانية الأردن1990م ص239

4-James A. Moor, Thomas J. Barton Organic Chemistry an Overview. Holt Sunders international Edition. SBN 0-7216-6516-0 Page 228.

5-Willam L. Masterton, Emil J. Slowinski, Convad L. Stanitski Chemical Principles Fifth Edition1982 page 604

6-Hendrickson. Cram. Hammond organic Chemistry Third Edition. International Student Edition page 132

7-Ralph J. Fessenden & Joan S. Fessenden Organic Chemistry Second Edition 1982 Page 571- 572

8-Food and Drug Administration FDA/ORA Compliance Policy Guides, Sec 525.825 Vinegar, Definitions: Adulteration with – Vinegar Eels, 2007. (CPG7109.22)

9-Joint FAO/WHO Food Standards Programme Conversion of European Regional standard for Vinegar into World-wide Standard Report No:FAO-ESN-CX/PFV-98/8, 1998. Rome

10- Chinese National Standard (CNS), 2005. Edible Vinegar. No:14834.N52

11- Annual Book of ASTM standard Vinegar, 1980 part 21-132