

BEPALEN VAN HET OMSLAGPUNT VAN EEN TITRATIE

Inleiding

Most en wijn bevatten naast wijnsteenzuur voornamelijk appel-, citroen-, azijn-, melk-, oxaal- en barnsteenzuur. Van al deze zuren zal wijnsteenzuur procentueel gezien het grootste deel uitmaken. In de wijnwereld wordt het totaal van alle zuren in een most of wijn uitgedrukt in grammen wijnsteenzuur-equivalenten per liter. Het totaal van alle zuren wordt het totaalzuur of het zuurgehalte genoemd. Dit kan, door middel van een zuur-base titratie, door de wijnboer zelf worden gemeten. In dit artikel wordt ingegaan op de methode om het einde van een titratie op de juiste manier vast te stellen.

Het omslagpunt van een titratie

Bij een zuur-base titratie van wijn wordt aan een kleine hoeveelheid wijn druppelsgewijs een base toegevoegd. Als base wordt een natriumhydroxide-oplossing gebruikt. Zodra de hoeveelheid zuur in de wijn door de base is geneutraliseerd is de pH-waarde sterk toegenomen. Het einde van de titratie is dan bereikt. Het punt waarop al het zuur door de base is geneutraliseerd heet het omslagpunt van de titratie.

Het einde van een titratie kan worden vastgesteld door middel van de kleuromslag van een zuur-base indicator of een pH-meter. Een zuur-base indicator is veelal een organisch molecuul met meerdere dubbele bindingen. Het is een zwak zuur of zwakke base en heeft als eigenschap dat deze in een bepaald pH-gebied (omslaggebied) van kleur verandert.

De meeste zuur-base indicatoren hebben één omslaggebied maar er zijn er ook die twee of meer omslaggebieden hebben.

Een bekende zuur-base indicator is het sap van rodekool. Rodekoolsap bevat een kleurstof die, afhankelijk van de pH-waarde, van kleur verandert. Als tijdens het bereiden van rodekool een aantal zure appels wordt toegevoegd, verandert de kleur van blauwpaars naar rood.

De kleurstof in rodekoolsap behoort tot de groep anthocyanidine en kent nog meer omslaggebieden. Door het sap toe te voegen aan een sterk zuur (zoutzuur) en daar langzaam een base aan toe te voegen, zal de kleur veranderen. Namelijk van rood, naar rose, naar blauwpaars (pH=7), naar blauwgroen om uiteindelijk in een zeer basisch milieu naar geel te gaan.

De zuren die in wijn voorkomen behoren tot de zwakke zuren. In de analytische chemie wordt bij titratie van een zwak zuur met een sterke base een indicator gebruikt die in het basische gebied een omslagtraject heeft.

Tabel 3. Enkele geschikte indicatoren voor het basische gebied

Indicator	Omslagkleur	pH-gebied
Thymolblauw	Rood naar geel*	1,2 – 2,8
	Geel naar blauw	8,0 – 9,6
Fenolftaleïne	Kleurloos naar violet paars	8,2 – 10,0

*Het eerste omslagtraject is bij het bepalen van het zuurgehalte van wijn niet te zien aangezien de pH van wijn daarboven ligt.

De kleurovergang van de genoemde indicatoren uit de bovenstaande tabel is bij witte wijn zeer goed te zien. Bij rode wijn is dat echter niet het geval. Om het zuurgehalte in rode wijn te bepalen dient het omslagpunt van de titratie door middel van een pH-meter te worden bepaald.

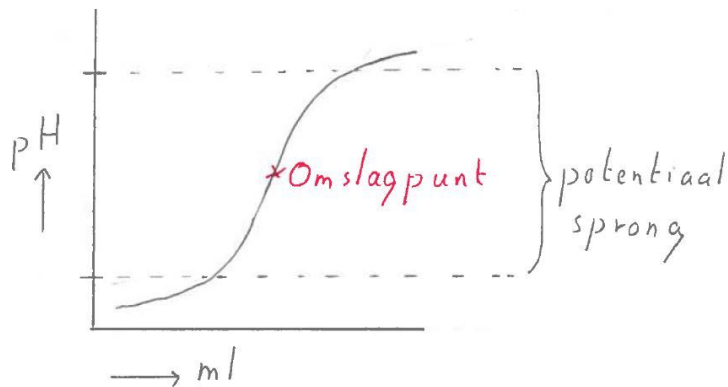
Het omslagpunt van een titratie kan op drie verschillende manieren worden vastgesteld:

- Kleuromslag van de indicator bij een bepaalde pH
Afhankelijk van de gekozen indicator zal het omslagpunt verschillen en daarmee ook het getitreerde volume en dus de berekende concentratie van de te bepalen stof.
- Stoppen bij het bereiken van een bepaalde pH-waarde.
Er zijn instructies in omloop die aangeven dat het omslagpunt van de titratie bij een pH van 7,0 of 8,0-8,2 is bereikt. Ook hier geldt dat het getitreerde volume afhankelijk is van de pH-waarde waar wordt gestopt. En daarmee dus ook de berekende concentratie van de te bepalen stof.
- Potentialsprong met behulp van een pH-meter doormeten. Vervolgens wordt door middel van de tweede afgeleide het omslagpunt berekend. Deze berekening wordt in het derde artikel uitgelegd.

De vraag is nu welke methode gehanteerd moet worden om zo dicht mogelijk bij het werkelijke omslagpunt te stoppen met het titreren.

Bij de wijnboer is het monster de met zorg gemaakte wijn. De juiste indicator voor de wijn wordt vastgesteld door eerst een titratie met een pH-meter uit te voeren. Hierbij wordt de gehele potentialsprong doorgemeten. Rond het omslagpunt wordt in kleine stapjes van maximaal 0,2 ml getitreerd. Het getitreerde volume en de bijbehorende pH-waarde worden genoteerd. Vervolgens wordt met behulp van de tweede afgeleide het omslagpunt van de titratie berekend. Het gevonden omslagpunt moet in het omslagtraject van een te kiezen indicator liggen. Elk monster waarvan de samenstelling ongeveer gelijk is aan het eerder gemeten (wijn) monster, kan met behulp van deze indicator worden getitreerd.

Figuur 1. Titratiecurve van een zwak zuur met een sterke base.



Het omslagpunt dat is bepaald door de tweede afgeleide, is het meest nauwkeurig. Als daarbij ook glaswerk van klasse A/AS wordt gebruikt is het mogelijk om een nauwkeurig eindresultaat te verkrijgen.

Het omslagpunt dat is verkregen door gebruik te maken van een indicator is minder nauwkeurig. Een vuistregel is dat de nauwkeurigheid bij gebruik van een indicator plus of min één druppel titrant is. (Titrant: Zo heet de vloeistof waarmee wordt getitreerd).

Het zal duidelijk zijn dat een omslagpunt, afgelezen uit een getekende titratiecurve, het minst nauwkeurig is.

De pH-waarde van het te meten monster tijdens de titratie wordt bepaald door de aanwezige stoffen en de concentratie daarvan, die op dat moment in de oplossing aanwezig zijn.

Voorbeelden

- Een oplossing van 3 gram wijnsteen zuur per liter water die wordt getitreerd met een natriumhydroxide-oplossing. In het omslagpunt van de titratie zal de oplossing alleen maar tartraat- en natriumionen bevatten. De OH^- ionen en het zuur vormen samen water dat geen invloed op de pH-waarde heeft.
Deze pH van deze oplossing wordt dus bepaald door de zuurrest tartraat. Tartraat reageert basisch met water waardoor de pH in het basische gebied ligt.
Met behulp van de evenwichtsconstante van tartraat kan worden uitgerekend dat de pH van een dergelijke oplossing een waarde van 7,9 zal hebben.
- Een collega wijnboer had een titratiecurve van wijn waarbij het omslagpunt rond pH 7,3 lag. Ook hier speelt tartraat een rol in het vormen van de pH-waarde. Naast tartraat ook andere opgeloste stoffen. Verder is de verdunning die tijdens het titreren optreedt, van invloed op de pH-waarde.
- Mede (honingwijn) is rijk aan gluconzuur. Het omslagpunt van mede wordt bepaald met behulp van fenolftaleïne. Getitreerd wordt tot licht roze. De pH is op dat moment rond de 8,2. De kleur moet 3 seconden blijven bestaan en niet langer. De reden daarvan is dat de OH^- ionen de reactie bevorderen waarbij de cyclische ester van gluconzuur, *glucono-delta-lactone* genoemd, verandert in gluconzuur. Indien wordt getitreerd waarbij de kleur minimaal 15 seconden blijft bestaan, wordt er voorbij het omslagpunt getitreerd en is het berekende totaalzuur te hoog.

Wijn bevat een scala aan zuren. Bijvoorbeeld malaat, citraat, succinaat, oxalaat enzovoort. In het omslagpunt van een titratie is elke zuurgroep door de toegevoegde natriumhydroxide-oplossing geneutraliseerd en blijft de zuurrest over. Deze zuurresten hebben met elkaar een interactie maar ook met de overige stoffen zoals aldehyden, ketonen, esters, alcoholen, suikers. De som van al deze invloeden bepaalt de pH-waarde.

De pH-waarde in het omslagpunt is bepalend voor het kiezen van de juiste indicator.

Er bestaan diverse type wijnen die elk met een gist en andere additieven zijn opgevoed. Gisten produceren in verschillende mate een aantal zuren. Welk zuur in welke concentratie is afhankelijk van de omgevingstemperatuur, gistsoort en vinificatieschema.

De Brabantse Wijnbouwers maken gebruik van een laboratorium in Luxemburg. De foutmarge in hun totaalzuur bepaling is $\pm 8\%$. De analysemethode is een handmatige potentiometrische titratie. Dat wil zeggen dat een bepaald volume wijn met behulp van een buret wordt getitreerd. Hierbij wordt het omslagpunt van de titratie vastgesteld met behulp van een pH-meter. Zodra de pH de waarde 7,0 bereikt wordt aangenomen dat het omslagpunt is bereikt en wordt de titratie beëindigd. De afleesfout van de pH-meter is $\pm 0,08$ schaaldelen en maakt onderdeel uit van de totale foutmarge.

Een foutmarge van $\pm 8\%$ hoeft voor de wijnboer geen probleem te zijn. Deze weet dat met een fijnontzuring heel voorzichtig te werk moet worden gaan. Uiteindelijk is de smaak doorslaggevend of, en hoe ver, een wijn ontzuurd of aangezuurd moet worden.

Bij een volumetrische titratie, zoals deze wordt uitgevoerd door het laboratorium in Luxemburg en in deze reeks artikelen is beschreven, wordt de foutmarge bepaald door de (on)nauwkeurigheid van de volgende componenten:

- Buret
- Volpipet
- Concentratie (molariteit) van de titreervloeistof
- Juistheid van het bepalen van het omslagpunt (equivalentiepunt) van de titratie.

In het voorgaande artikel is aangegeven wat de tolerantie van een buret en een pipet afzonderlijk zijn. Uitgaande van een gebruikelijke foutmarge van een titreervloeistof kan worden berekend dat de gezamenlijke foutmarge van buret, pipet en titreervloeistof $\pm 0,08$ gram wijnsteenzuur bedraagt. Hierbij is uitgegaan van een getitreerd wijnvolume van 10 ml en waarbij de wijn 10 gram wijnsteenzuur per liter bevat.

Het laboratorium in Luxemburg hanteert een foutmarge van $\pm 8\%$ in de bepaling van het totaalzuur. Op 10 gram wijnsteenzuur per liter wijn komt dat neer op $\pm 0,8$ gram. De fout die veroorzaakt wordt door de onjuistheid van de bepaling van het omslagpunt is dan $\pm 0,72$ gram. Dit relatief grote aandeel ten opzichte van de totale foutmarge is logisch. Een laboratorium krijgt een grote diversiteit aan wijnen aangeboden, met de onvermijdelijke grote verschillen in samenstelling. Door de gekozen foutmarge van $\pm 0,8\%$ valt de meetfout, veroorzaakt door de onjuistheid van het omslagpunt, bij elke type wijn binnen de gekozen foutmarge.

Om een kleine foutmarge te verkrijgen dient voor elke analyse de gehele potentiaalsprong te worden gemeten, waarna het omslagpunt wiskundig wordt berekend. In dat geval zou de prijs wel hoger zijn dan nu het geval is. Door het accepteren van een hogere foutmarge is het mogelijk om wijnen van diverse samenstellingen voordelig te laten analyseren.

Toch biedt het voordelen om het zuurgehalte met een kleine foutmarge te bepalen. Hierdoor wordt het namelijk mogelijk om per druivenras en gistsoort het verloop van het zuurgehalte tijdens de vergisting nauwkeurig vast te leggen. Als dergelijke gegevens landelijk worden verzameld is het mogelijk om invloeden van gistsoort en druivenras op de pH en zuurgehalte te bepalen. Als daarbij gelijktijdig ook de temperatuur en de vinificatieomstandigheden worden vastgelegd biedt dergelijke informatie inzichten waarmee de wijnboer zijn of haar voordeel kan doen.

Daarnaast is het mogelijk om meetresultaten over de jaren heen te vergelijken. Bij een grote foutmarge vallen fluctuaties in het zuurgehalte binnen de foutmarge waardoor een dergelijk meting weinig waarde heeft.

Blauwloog, natriumhydroxide-oplossing of gootsteenontstopper

De wijnboer gebruikt voor de bepaling van het zuurgehalte in wijn veelal blauwloog als base. Blauwloog is de handelsnaam van een natriumhydroxide-oplossing waaraan een indicator is toegevoegd.

In plaats van blauwloog te gebruiken is het ook mogelijk om:

- Een gestelde natriumhydroxide-oplossing te kopen. Gesteld wil zeggen dat de concentratie van de vloeistof zeer exact door de fabrikant is vastgesteld.
- Natriumhydroxide (vaste stof) te kopen en vervolgens zelf een natriumhydroxide-oplossing te maken.

Van een zelf gemaakte natriumhydroxide-oplossing dient na het bereiden daarvan de exacte concentratie te worden bepaald. Dit gebeurt door middel van een titratie met oxaalzuur. Echter, deze methode is alleen uitvoerbaar voor laboratoria vanwege het feit dat voor het afwegen van het oxaalzuur een analytische balans benodigd is. Het oxaalzuur dient namelijk met een nauwkeurigheid van minimaal 1 milligram te worden afgewogen.

De aanschaf van een analytische balans is een kostbare aangelegenheid en daarom vaak niet haalbaar. Hierdoor is het voor de wijnboer niet mogelijk om zelf een natriumhydroxide-oplossing te maken waarmee getitreerd kan worden. Daarbij komt dat analytische chemie niet de kernactiviteit van de wijnbouwer is.

Het gebruik van een gootsteenontstopper om daarmee het zuurgehalte van de eigen wijn te bepalen behoort niet tot de mogelijkheden. Gootsteenontstopper is technisch natriumhydroxide waarvan het gehalte onder de 96% zit en daarbij vervuild is.

Hieruit kunnen we concluderen dat het gebruik van een zelf gemaakte natriumhydroxide-oplossing voor het uitvoeren van een titratie uitgesloten is. Wat over blijft is de keuze tussen het kopen van een gestelde natriumhydroxide-oplossing of blauwloog.

Begrippen concentratie en molariteit

Als een gestelde natriumhydroxide-oplossing wordt gekocht dient men iets af te weten over hoe de concentratie van een opgeloste stof in een vloeistof wordt uitgedrukt. In de chemie wordt deze bij vloeistoffen veelal uitgedrukt in het aantal mol opgeloste stof per liter vloeistof.

Het aantal mol van een stof is een maat voor het relatieve aantal deeltjes van die stof. Door de massa (in grammen) van een stof te delen door de molmassa van die stof, wordt het aantal mol stof verkregen. De molmassa van een stof is op internet op te zoeken.

In plaats van de concentratie in mol per liter uit te drukken wordt ook het begrip molariteit gebruikt. De molariteit is een andere wijze om de concentratie van een opgeloste stof in een vloeistof uit te drukken. De eenheid daarvan is molair, afgekort M.

Stel: Een zuuroplossing bevat 0,1 mol zuur per liter. We kunnen nu zeggen:

De concentratie van de zuuroplossing is 0,1 mol per liter

of

De molariteit van de zuuroplossing is 0,1 M.

De eenheid molair (M) is dus gelijk aan mol per liter.

Een natriumhydroxide-oplossing wordt in de handel vaak aangeboden onder vermelding van de molariteit (M) of normaliteit (N). Bij een natriumhydroxide-oplossing is de getalswaarde bij vermelding van normaliteit en molariteit gelijk aan elkaar. Bij andere vloeistoffen hoeft dat niet het geval te zijn.

Voor het bepalen van het zuurgehalte in wijn wordt 0,1 M natriumhydroxide-oplossing gebruikt. Dit is gelijk aan 0,1 N natriumhydroxide-oplossing en bevat dus 0,1 mol natriumhydroxide per liter.

Glaswerk en toebehoren

Voor een volumetrische bepaling van het zuurgehalte is in de onderstaande tabel een overzicht gegeven van het benodigde glaswerk en toebehoren. Daarbij tevens een indicatie van de kostprijs.

Tabel 4. Aan te schaffen glaswerk en toebehoren met prijsindicatie.

Glaswerk		
Artikel	Prijs [Euro]	Opmerking
Schellbach buret, 50 ml, klasse AS	75	
Volpipet 10 ml, klasse A/AS	6,00	
Volpipet 15 ml, klasse A/AS	7,50	
Erlenmeyer 250 of 300 ml, laag model, 3 stuks á 3,50 euro	11,50	
Bekerglas 150 en 200 ml, laag model, totaal 3 stuks á 2,20 euro	6,60	
Glazen trechter, doorsnee 6 cm	5,30	
Reagentia		
Artikel	Prijs [Euro]	Opmerking
0,1 M natriumhydroxide*	10,50	Prijs per liter
0,1 M natriumhydroxide*	23,17	Prijs per 5 liter. Omgerekend 4,63 euro per liter.
0,1 M natriumhydroxide*	75,00	Prijs per 20 liter
Blauwloog**	v.a. 14,95	Prijs per liter.
Fenolftaleïne indicator (1 g/l ethanol)	6,60	Prijs per 250 ml.
Thymolblauw indicator 0,04% in H ₂ O	12,65	Prijs per 250 ml
Overig		
Artikel	Prijs [Euro]	Opmerking
Spuitfles Dest.WATER LDPE, 500ml	7,30	
Magneetroerder	96	Is niet noodzakelijk bij gebruik van een indicator
Roervlo rond, PTFE, 25x6mm	1,50	Allen bij gebruik van een magneetroerder noodzakelijk
Statiefplaat + Statiefstaaf staal verzinkt	17 + 10	Om de kosten te drukken kan deze eventueel zelf worden gemaakt
Buret klem	25	
Kranenvet		Bij een buret met kunststof kraan niet nodig
Druppelpipet (Pasteurpipet)	19,36	Plastic, 500 stuks

***Opmerking.**

Bij navraag bij de een gespecialiseerde firma in chemicaliën bleek dat deze 0,1 M natriumhydroxide inclusief een analyse certificaat levert. De in het certificaat opgegeven concentratie is 0,1000 M met een foutmarge van $\pm 0,0002$ M.

****Opmerking.**

Navraag over blauwloog over de concentratie en de foutmarge daarin, leverde niets op. Rekenkundig is de concentratie te berekenen. Deze is namelijk 0,13325 molair. De foutmarge daarin is onbekend. Hierdoor valt over de uiteindelijke foutmarge, in het berekende aantal grammen wijnsteenzuur, niets te zeggen.

VANHEES for Industry and Laboratory	VAN HEES B.V <i>Chemicals for Industry and laboratory</i>
	Voltaweg 35a NL 6101 XK ECHT Tel: +31(0)475 411 249 Fax: +31(0)475 411 296 E-mail: info@vanheesecht.nl
PRODUCT ANALYSE CERTIFICAAT	
Datum:	29-07-2016
Naam:	Natronloog 0.1 mol/l
Art. Nr.:	10.102117
Lot. Nr.:	24.5512907
Gemeten waarde:	0,1000 N
Samenstelling:	4 g NaOH / l H ₂ O = 0.1 N ($\pm 0.0002/20^{\circ}\text{C}$)
Gebruik:	For laboratory use, Titrations
Traceerbaarheid:	Reference standards acc. NIST SRM 723e
Vervaldatum:	29-07-2019

Voorbeeld van een analyse certificaat van een natriumhydroxide-oplossing.

Tot slot

In dit deel zijn verschillende methoden aan bod gekomen om het omslagpunt van een titratie te bepalen. Het gebruik van een pH-meter lever het meest nauwkeurige omslagpunt op. Als éénmaal van een bepaald type wijn het omslagpunt op deze wijze is verkregen, kan daarbij een indicator worden geselecteerd. De volgende titraties kunnen, met de geselecteerde indicator, worden getitreerd. Door de uitkomsten van beide type metingen met elkaar te vergelijken kan de foutmarge, veroorzaakt door de fout van de bepaling van het omslagpunt, worden berekend.

Daarnaast is ook in het kort ingegaan op blauwloog en een gestelde natriumhydroxide-oplossing. Door het meegeleverde certificaat bij een gestelde oplossing is bekend wat de kwaliteit en de foutmarge van de concentratie van de oplossing is. De kwaliteit van blauwloog is niet te achterhalen. Blauwloog is bovendien duurder dan een natriumhydroxide-oplossing en een apart gekochte indicator.

In dit laatste deel wordt een uitgebreide werkinstructie 'titreren' gegeven. Daarnaast zijn er voorbeeldberekeningen gegeven om het zuurgehalte te kunnen berekenen. Als gebruik wordt gemaakt van een pH-meter dan wordt ook hiervoor de nodige voorbeeldberekeningen getoond.