Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und

Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 47 (1956)

Heft: 3

Artikel: Semi-microdosage complexométrique de l'acide phosphorique dans les

denrées alimentaires

Autor: Brochon, R. / Eschmann, H.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983962

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VEROFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT IN BERN

Offizielles Organ der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE À BERNE

Organe officiel de la Société suisse de chimie analytique et appliquée

ABONNEMENT:

Schweiz Fr. 17.— per Jahrgang (Ausland Fr. 22.—) Preis einzelner Hefte Fr. 3.— (Ausland Fr. 4.—) Suisse fr. 17.— par année (étranger fr. 22.—)

Prix des fascicules fr. 3 — (étranger fr. 4.—)

BAND-VOL. 47

1956

HEFT - FASC. 3

Semi-microdosage complexométrique de l'acide phosphorique dans les denrées alimentaires

Par R. Brochon et H. Eschmann (Laboratoire cantonal, Berne)

Introduction

On sait que le phosphore occupe en biochimie une place prépondérante grâce à la diversité de ses combinaisons organiques et à l'importance de celles-ci comme produits intermédiaires du métabolisme. Cet élément très répandu chez les êtres vivants, quoique en faible quantité, s'y rencontre parfois à l'état de phosphates minéraux (suc cellulaire et sang dont les phosphates contribuent à stabiliser le pH), mais surtout sous forme d'acide phosphorique partiellement estérifié (phosphatides, phosphoprotides, nucléoprotides, amidon, phytine, etc.).

Les denrées alimentaires, étant essentiellement d'origine végétale ou animale, renferment de l'acide phosphorique (sous les formes indiquées ci-dessus) dans une proportion relativement constante et parfois caractéristique. Dès lors, un dosage de cet acide présente un grand intérêt pour le chimiste alimentaire, car il permet de juger de l'authenticité d'un produit naturel (jus de fruit, etc.) ou de déterminer la teneur de certain constituant dans un mélange (quantité de jus de fruit ajoutée à une eau minérale, teneur en œufs d'une pâte alimentaire, etc.).

Le procédé d'analyse appliqué doit être suffisamment sensible, car les denrées alimentaires ne renferment en général que fort peu de phosphore. La précipitation classique sous forme de phosphomolybdate d'ammonium (telle qu'elle est décrite dans le Manuel suisse des denrées alimentaires, 4e édition) remplit cette condition. Mais la méthode présente l'inconvénient d'être longue; de plus, il est difficile d'obtenir, lors du séchage final, un précipité de composition bien définie, d'où l'emploi d'un facteur empirique peu sympathique à un chimiste.

Il y a quelques années déjà, Wuhrmann et Högl¹), se basant sur des travaux antérieurs, ont développé un dosage colorimétrique reposant sur la réduction de l'acide phosphomolybdique en bleu de molybdène. Cette méthode rapide et extrêmement sensible (elle permet de déceler quelques γ de phosphore) s'applique avantageusement aux produits contenant très peu d'acide phosphorique. Cependant, comme beaucoup de procédés colorimétriques, elle reste passablement conventionnelle, car il ne semble guère possible de formuler avec certitude la réaction donnant lieu au bleu de molybdène. Le résultat final est influencé par divers facteurs, tels que la durée de la réduction, la température, l'intensité de la source lumineuse, etc., facteurs qu'il faut maintenir aussi constants que possible. En outre, malgré l'emploi du colorimètre de Pulfrich, la mesure du coefficient d'extinction est assez subjective. Aussi peut-on s'attendre à des fluctuations de plusieurs %. Remarquons d'ailleurs qu'une telle précision suffit dans de nombreux cas (boissons de table, jus de fruit, etc.).

Nous avons toutefois pensé qu'il serait utile de mettre à la disposition du chimiste alimentaire un procédé de dosage plus précis reposant sur la réaction chimique bien définie qu'est la précipitation des orthophosphates comme sel mixte de magnésium et d'ammonium. Or *Huditz* et *Flaschka* ²) ont publié assez récemment une méthode d'analyse, reprise par *Schwarzenbach* ³), qui consiste précisément en une précipitation de l'ion PO4³⁻ sous forme de phosphate ammoniacomagnésien, suivie d'une titration complexométrique du magnésium contenu dans le précipité. Malheureusement les prescriptions de *Huditz-Flaschka* et de *Schwarzenbach*, quoique parfaitement rigoureuses dans leur principe, manquent d'indications expérimentales précises concernant la précipitation (pouvoir tampon de la solution, pH final nécessaire à la précipitation totale, excès de réactif précipitant, etc.). En outre, comme la précipitation a lieu à chaud et qu'il est nécessaire de laisser reposer le précipité plusieurs heures, la méthode risque d'être trop longue.

Dernièrement, en vue du dosage gravimétrique classique comme pyrophosphate, St-Chamant et Vigier 4) ont proposé d'effectuer la précipitation à froid en remplaçant l'ammoniaque par l'amino-éthanol; selon ces auteurs, le précipité obtenu est beaucoup plus pur. Une combinaison de cette nouvelle méthode de précipitation et du titrage complexométrique permet donc de réaliser un gain de temps appréciable. Cependant St-Chamant et Vigier travaillent avec 200 mg PO₄³⁻ environ, quantité bien supérieure à celle que l'on a habituellement à doser dans une denrée alimentaire. Aussi était-il d'abord nécessaire de préciser les

conditions de précipitation de faibles quantités de phosphate. Nous avons ainsi élaboré une semi-microméthode permettant de déterminer avec précision quelques mg PO₄³⁻ seulement.

Nous avons étudié successivement le dosage de PO₄³⁻ seul, le dosage de PO₄³⁻ en présence de cations bivalents (Ca²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺) et trivalents (Fe³⁺, Al³⁺), l'hydrolyse de pyro- et métaphosphates en orthophosphates et la combustion de diverses substances organiques auxquelles une quantité connue de phosphate avait été ajoutée. Enfin nous avons dosé l'acide phosphorique de quelques denrées alimentaires en effectuant parallèlement la détermination colorimétrique d'après *Wuhrmann-Högl* ¹).

Pour terminer cette introduction, nous indiquerons le principe du dosage complexométrique des orthophosphates:

La denrée alimentaire soumise à l'analyse est d'abord incinérée en présence d'acétate de magnésium:

Par concentration de la solution acide des cendres, les pyro- et métaphosphates éventuellement présents sont hydrolysés totalement en orthophosphate:

$$P_2O_7^4$$
 + H_2O \longrightarrow 2 HPO_4^2 (2a)

$$PO_4^{3-} + H_2O \longrightarrow HPO_4^{2-} + H^+$$
 (2b)

En alcalinisant, jusqu'à un pH de 9, le milieu tamponné par des ions NH₄⁺, on provoque la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien:

$$HPO_{4}^{2-} + OH^{-} + Mg^{2+} + NH_{4}^{+} + 5 H_{2}O \longrightarrow MgNH_{4}PO_{4} \cdot 6 H_{2}O$$
 (3)

Afin d'éviter que les autres cations polyvalents ne précipitent à l'état de phosphates ou d'hydroxydes en même temps que Mg NH₄PO₄ · 6H₂O, on ajoute préalablement de la complexone III en quantité suffisante pour masquer ces cations gênants: $M^{n+} + H_2Y^2 \longrightarrow MY^{n-4} + 2H^+$ (4)

Comme le complexonate de magnésium est le moins stable, il est facile d'avoir un excès d'ions Mg²⁺ libres qui réagissent avec HPO₄²⁻ selon l'équation (3).

Le précipité obtenu est séparé par filtration et redissous dans un acide fort:

$$MgNH_4PO_4 \cdot 6 H_2O + H^+ \longrightarrow Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-} + 6 H_2O$$
 (5)

Finalement, le magnésium du précipité est déterminé complexométriquement lors d'un titrage indirect:

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow MgY^{2-} + 2H^+$$
 (6)

Comme 1 Mg²⁺ correspond à 1 PO₄³⁻, il est aisé de calculer la quantité de phosphate.

Rappelons que la complexone III est le sel disodique de l'acide éthylène-diaminotétraacétique, soit:

$$Na_2H_2Y = Na_2$$
 OOC—CH2 CH2—COOH OOC—CH2 CH2—COOH

Ce travail comprend les parties suivantes:

- I. Elaboration de la méthode.
- II. Dosage de l'acide phosphorique de quelques denrées alimentaires.
- III. Mode opératoire.

Première partie

Elaboration de la méthode

Cette première partie décrit l'élaboration progressive de la méthode au moyen d'essais portant sur des quantités connues de phosphate. Elle comprend les chapitres suivants:

- A. Dosage de l'ion PO₄³⁻ seul (en l'absence de cations polyvalents).
- B. Dosage de l'ion PO₄3- en présence de cations bi- et trivalents.
- C. Hydrolyse de pyro- et métaphosphates en orthophosphate.
- D. Essais de combustion.

A. Dosage de l'ion PO4³⁻ seul (en l'absence de cations polyvalents)

Dans ce chapitre, nous avons étudié spécialement les conditions de précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien. Nous avons pu utiliser directement les indications de *St-Chamant-Uigier* ⁴) concernant le temps de repos et le lavage du précipité. Quant à la titration complexométrique finale, elle avait été parfaitement mise au point par *Huditz-Flaschka* ²) et ne présentait donc aucune difficulté.

1. Etude des divers facteurs influençant la précipitation

Les facteurs pouvant influencer la précipitation sont le pouvoir tampon du milieu, le pH final atteint, l'excès de réactif précipitant (MgSO₄), etc.

Tous les essais de ce paragraphe ont été effectués avec une quantité fixe de phosphate, soit 10 cm³ KH2PO4 0,01 m.

a) Variation du pH du milieu de précipitation au cours de l'adjonction d'aminoéthanol

Avant de procéder à des dosages de phosphate, il nous a paru utile de nous orienter sur la manière dont le pH varie au cours de la précipitation à froid.

L'ascension du pH, lors de l'adjonction d'amino-éthanol, repose sur les équations suivantes:

Le milieu de précipitation doit donc contenir des ions NH₄⁺ dont le but est d'une part de freiner l'ascension de pH et d'autre part de contribuer à la formation de MgNH₄PO₄ · 6H₂O. Si la quantité d'ions NH₄+ est trop faible, le pH s'élève trop rapidement, ce qui est peu favorable à l'obtention d'un précipité bien cristallisé; en outre, on risque d'atteindre le seuil de précipitation de Mg(OH)2 (au-dessus de pH 10). Si, par contre, la quantité d'ions NH4+ est trop forte, le pH monte très lentement, ce qui consomme beaucoup d'amino-éthanol; de plus, la viscosité élevée du milieu peut, selon St-Chamant-Vigier, causer un retard de précipitation. Il s'agissait de trouver la concentration optima d'ions NH4+ déterminant un pouvoir tampon suffisant, tout en n'élevant pas trop la viscosité du milieu. De nombreux essais préliminaires, qu'il serait fastidieux de décrire ici, nous ont montré qu'on obtient de bons résultats en créant les ions NH4+ au sein du milieu de précipitation lors de la neutralisation, avec NH4OH, de 10 cm³ d'acide fort normal +0,5 cm³ d'acide lactique concentré (ainsi qu'on le verra plus loin, l'acide lactique sert en même temps à masquer de faibles quantités d'Al3+ éventuellement présentes).

Nous avons procédé de la manière suivante: dans un bécher de 100 cm³, nous avons introduit 10 cm3 KH2PO4 0,01 m, 10 cm3 H2SO4 n, 0,5 cm3 complexone III 0,1 m, 0,5 cm3 acide lactique, 2 cm3 MgSO4 0,1 m et 2 gouttes de rouge de méthyle; remué le liquide au moyen d'un agitateur magnétique, tout en mesurant le pH avec une électrode de verre; neutralisé avec NH4OH 2n (virage du rouge au jaune), ajouté 2 gouttes de phénolphtaléine, puis laissé couler lentement d'une burette une solution aqueuse d'amino-éthanol à 5 % en enregistrant la variation du pH. Celle-ci est indiquée dans le tableau 1 et illustrée par la figure 1.

Tableau 1 Variation du pH aucours de l'adjonction d'amino-éthanol (AE)

cm³ AE 5 0/0	0	0,1	0,4	0,5	0,8	1,0	1,5	2,5	3,5	5,0	7,5	10	15
pН	5,4	6,5	7,8	8,0	8,2	8,3	8,5	8,8	9,0	9,15	9,35	9,5	9,75
Remarques	a)				b)	c)			d)				

Remarques: a) = virage du rouge de méthyle

b) = début de la précipitation avec légère chute de pH

c) = coloration rose de la phénolphtaléine d) = coloration rouge de la phénolphtaléine

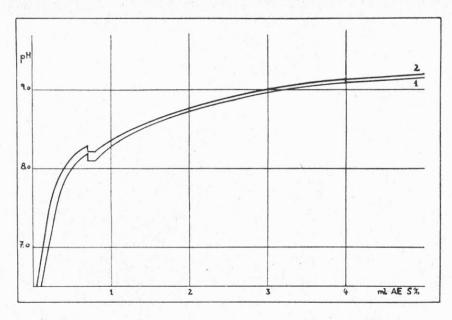


Fig. 1

Variation du pH au cours de l'adjonction de AE 5 %

courbe 1: solution de phosphate pur

courbe 2: solution de phosphate renfermant 1 mg Al3+

On voit donc que:

- dans les conditions ci-dessus, le pH s'élève très rapidement jusqu'à 8, puis plus lentement jusqu'à 9, valeur qui est réalisée pour une adjonction d'environ 3,5 cm³ AE 5 %; à ce moment-là, le liquide est déjà coloré nettement en rouge par la phénolphtaléine; dès lors, le milieu possède un pouvoir tampon suffisant pour qu'une nouvelle adjonction de AE 5 % ne provoque plus qu'une lente ascension du pH; même un grand excès de ce réactif (15 cm³ AE 5 % ne risque pas de causer la précipitation de l'hydroxyde de magnésium (audessus de pH 10).
- la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien débute à un pH de 8 environ; ce phénomène est marqué par une légère chute de pH (voir fig. 1) qui peut s'expliquer par l'équation (3) (voir «Introduction»).

b) Rendement de la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien en fonction du pH final

Nous avions encore à établir quelle valeur minima le pH du milieu devait atteindre pour que la précipitation fût complète.

Dans un ballon-filtre à fond plat (voir «Mode opératoire», fig. 3), nous avons introduit 10 cm³ KH₂PO₄ 0,01 m, 10 cm³ H₂SO₄ n, 0,5 cm³ acide lactique, 2 cm³ MgSO₄ 0,1 m, 0,5 cm³ complexone III 0,1 m et 2 gouttes de rouge de méthyle. Neutralisé avec NH₄OH 2n (en remuant avec l'agitateur magnétique), ajouté 2 gouttes de phénolphtaléine et laissé couler lentement d'une burette un volume de AE 5 % variant selon l'essai. Le précipité obtenu a été dosé complexométrique-

ment d'après le «Mode opératoire» décrit dans la troisième partie de ce travail. Chaque cm³ de la différence entre les volumes de complexone et de MgSO₄ 0,01 m correspond à 1 cm³ PO₄³- 0,01 m ou 0,950 mg PO₄³-. Les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2 Influence du pH final sur le rendement de la précipitation

$cm^3 AE \\ 5^{0/0}$	рН	Coloration due à la phénolphtaléine	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO43- trouvés	mg PO₄³ théo- riques	Erreur absolue en mg = △	Rende- ment en º/o
1,0	8,3	incolore	9,55	9,07	9,50	0,43	95,5
1,5	8,5	rose	9,87	9,37	9,50	-0.13	98,7
2,0	8.7	légèrement rouge	9,88	9,38	9,50	-0.12	98,8
3,0	8,9	nettement rouge	9,99	9,49	9,50	-0.01	99,9
5,0	9,15	très rouge	10,00	9,50	9,50	0	100,0
7,5	9,35	très rouge	10,00	9,50	9,50	0	100,0
15,0	9,75	très rouge	9,99	9,49	9,50	-0.01	99,9

Ainsi le pH du milieu doit être au moins égal à 9, si l'on veut obtenir une précipitation totale du phosphate ammoniaco-magnésien. Dans les conditions cidessus, ce résultat est atteint après une adjonction de 5 cm³ AE 5 %; dans la pratique, on alcalinisera lentement avec ce réactif jusqu'à ce que la coloration due à la phénolphtaléine soit nettement rouge.

c) Influence de la quantité de MgSO4

Lors des essais précédents, nous avions utilisé 2 cm³ MgSO₄ 0,1 m et 0,5 cm³ complexone III 0,1 m, soit 1,5 cm³ MgSO₄ 0,1 m libre. Mais dans la pratique, nous nous proposons de doser des quantités de phosphate allant jusqu'à 25 cm³ PO₄³-0,01 m. Le milieu de précipitation doit donc contenir au moins 2,5 cm³ MgSO₄ 0,1 m libre, ce qui représente déjà un grand excès d'ions Mg²+ pour les faibles quantités de PO₄³-. Le but des essais qui suivent était précisément de déterminer à partir de quel moment un fort excès de MgSO₄ cause des perturbations.

La précipitation a été effectuée avec 5 cm³ AE 5 % selon le mode opératoire décrit au paragraphe précédent. Seul le volume de MgSO₄ 0,1 m augmente progressivement d'un essai à l'autre, ainsi que l'indique le tableau 3.

Tableau 3 Influence de la quantité de MgSO₄

cm ³ MgSO ₄ 0,1 m introduits	cm ³ MgSO ₄ 0,1 m libres	Excès de MgSO4 en % de la quantité théorique	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO ₄ 3— trouvés	mg PO43— théoriques	Δ	Rendement en º/o
2	1,5	50	9,99	9,49	9,50	- 0,01	99,9
3	2,5	150	9,98	9,48	9,50	-0.02	99,8
4	3,5	250	9,99	9,49	9,50	-0.01	99,9
5	4,5	350	10,03	9,53	9,50	+0.03	100,3
7,5	7	600	10,22	9,71	9,50	+ 0.21	102,2
10	9,5	850	10,26	9,74	9,50	+ 0.24	102,6

On voit donc qu'un excès d'ions Mg²⁺, pouvant s'élever jusqu'à 300 % environ, permet encore d'obtenir un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien tout à fait pur. Par contre, si cet excès augmente, le titrage final fournit des quantités de phosphate dépassant de plus en plus la valeur théorique; ceci provient probablement d'occlusions de MgSO₄ excédentaire dans le précipité, occlusions qui ne sont pas éliminées par le lavage.

Dans les essais ultérieurs, nous avons toujours effectué la précipitation en présence de 4 cm³ MgSO₄ 0,1 m, quantité suffisant largement aux limites indiquées ci-dessus (0—25 cm³ PO₄³- 0,01 m).

d) Précipitation de l'ion PO43- en présence d'autres anions que SO42-

Jusqu'à maintenant, nous étions toujours partis d'une solution sulfurique de phosphate. Nous avons voulu vérifier qu'on peut tout aussi bien utiliser d'autres acides forts (HCl, HNO₃, HClO₄) ou même un acide faible comme CH₃COOH.

La précipitation a été effectuée selon le mode opératoire connu, soit 10 cm³ KH₂PO₄ 0,01 m + 10 cm³ acide normal (HCl, HNO₃, HClO₄, CH₃COOH) + 0,5 cm³ acide lactique + 4 cm³ MgSO₄ 0,1 m + 0,5 cm³ complexone III 0,1 m; neutralisation avec NH₄OH 2n, alcalinisation avec 5 cm³ AE 5 %, etc. Les résultats sont exposés dans le tableau 4.

Tableau 4
Influence d'autres anions que SO₄²-

Acide utilisé 10 cm ³ n	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO43— trouvés	mg PO ₄ 3— théoriques	Δ	Rendement en 0,0
HCl	10,00	9,50	9,50	0	100,0
HNO_3	9,98	9,48	9,50	-0.02	99,8
HClO ₄	10,00	9,50	9,50	0	100,0
CH ₃ COOH	9,93	9.43	9,50	-0.07	99,3

Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, l'utilisation d'autres acides que H₂SO₄ ne gêne en aucune manière la précipitation du phosphate ammoniac-magnésien.

2. Dosage de quantités quelconques de phosphate

Après avoir constamment travaillé avec 10 cm³ KH₂PO₄ 0,01 m, nous avons jugé utile de doser des quantités quelconques de phosphate comprises entre 0 et 25 cm³ 0,01 m. Le mode opératoire utilisé fut celui du paragraphe précédent (1d). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.

Tableau 5
Dosage de quantités quelconques de phosphate

mg KH2PO4 introduits	Observations	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg KH2PO4 trouvés	Δ	Rendement en º/o
30,6 14,5	Précip. normale Précip. normale	22,58 10,80	30,7 14,6	+ 0,1 + 0,1	100,3 100,7
	b) Pipetage de s	olutions KH ₂ F	O ₄ 0,01 m et	0,001 m	,

Volume KH2PO4 pipeté	Observations	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO ₄ 3- trouvés	mg PO43— théoriques	Δ	Rende- ment en ⁰ / ₀
20 cm ³ 0,01 m	Précip. normale	20,00	19,00	19,00	0	100,0
5 cm ³ 0,01 m	Précip. normale	5,05	4,80	4,75	+0,05	101,0
5 cm ³ 0,01 m 2,5 cm ³ 0,01 m	Précip. normale Léger retard	4,97	4,72	4,75	- 0,03	99,4
20 cm ³ 0,001 m	de précipitation Léger retard	2,53	2,40	2,37	+ 0,03	101,2
	de précipitation	1,95	1,85	1,90	- 0,05	97,5
10 cm ³ 0,001 m	Fort retard de précipitation	0,96	0,91	0,95	- 0,04	96
10 cm ³ 0,001 m	Fort retard de précipitation	0,91	0,86	0,95	_ 0,09	91

Ainsi notre méthode s'applique très bien à des quantités quelconques de phosphate comprises entre 0 et 25 cm 3 0.01 m. L'erreur absolue (\triangle) ne dépasse jamais 0.10 mg $PO4^{3-}$.

Toutefois le dosage de très faibles quantités (inférieures à 3 mg PO₄³-) est assez malaisé, car la précipitation peut subir un fort retard (jusqu'à ¹/4 h après la fin de l'alcalinisation avec AE 5 º/o). En outre, l'erreur relative devient importante.

Afin d'éviter un retard de la précipitation, on peut induire cette dernière en ajoutant une quantité connue de phosphate à la solution à analyser, ce que nous avons fait dans les essais du tableau 6.

Tableau 6 Précipitation induite

Essai	Quantité KH2PO4 à doser		Quantité ajouté pour induire la précipitation	1	Moment de l'adj	onction
1 2	5 cm ³ 0, 5 cm ³ 0,		0 cm ³ 0,01 0 cm ³ 0,01	aprè	le début s l'alcalinisa 5 º/o et const rd	
Essai	Titration finale cm ³ 0,01 m	cm³ 0,01 m correspondant au phosphate à doser	mg PO43— trouvés	PO ₄ 3—	Δ	Rendement en ⁰ / ₀
1 2	10,50 10,60	0,50 0,60	0,475 0,57	175 175	0 + 0,095	100 120

Grâce à l'artifice de la précipitation induite, on arrive encore à doser, avec une bonne précision, moins de 1 mg PO₄³⁻. Il est plus judicieux d'ajouter la solution inductrice dès le début (en milieu acide), sinon le précipité obtenu n'est plus tout à fait pur.

- 3. Résumé des conditions de précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien
- a) La solution à analyser doit contenir (dans 10—20 cm³) une quantité d'orthophosphate inférieure à 25 cm³ PO₄³- 0,01 m.
- b) Le pouvoir tampon du milieu de précipitation est fourni par les ions NH₄⁺ résultant de la neutralisation avec l'ammoniaque de 10 cm³ d'acide normal + 0,5 cm³ d'acide lactique concentré.
- c) La quantité optima d'ions Mg²⁺ libres est de 3,5 cm³ 0,1 m.
- d) La quantité de complexone III a été fixée arbitrairement à 0,5 cm³ 0,1 m pour les solutions de phosphate pur. Si la solution à analyser renferme des cations polyvalents, le volume de complexone 0,1 m doit excéder de 0,5 cm³ la quantité théorique correspondant à ces cations.
- e) Le pH final du milieu de précipitation doit être au moins égal à 9, ce qui se reconnaît à la coloration nettement rouge de la phénolphtaléine.
- f) Une durée de repos de 30 minutes entre la précipitation et la filtration est suffisante.

B. Dosage de l'ion PO43- en présence de cations bi- et trivalents

Lorsque, en vue de doser l'ion PO₄³⁻, on extrait avec un acide fort les cendres d'une denrée alimentaire, on dissout simultanément la plupart des autres constituants minéraux, soit les cations K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, etc. et les anions Cl⁻, SO₄²⁻, etc.

On a déjà vu que les anions Cl⁻, SO₄²⁻, etc. ne gênent nullement la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien; il en est de même des cations monovalents (K⁺, Na⁺) et de Mg²⁺. Par contre Ca²⁺ et les autres cations polyvalents doivent être maintenus en solutions à l'état de complexes, si l'on veut obtenir un précipité pur. Or, depuis la découverte des complexones, on dispose de moyens très efficaces pour masquer ces cations gênants. Cependant Al³⁺ n'est dissimulé suffisamment qu'à l'aide d'acide lactique.

Nous avons jugé indispensable d'effectuer quelques dosages de phosphate après adjonction de quantités connues de cations bi- et trivalents. Le mode opératoire utilisé fut celui que nous avions élaboré au chapitre précédent pour les phosphates purs. Dans chaque essai, le volume de complexone III 0,1 m ajouté avant la précipitation excédait d'environ 0,5 cm³ la quantité nécessaire à lier les cations gênants (dans la pratique, ce volume se détermine au moyen d'une titration préalable effectuée sur une fraction aliquote de la solution à analyser; voir «Mode opératoire»). Tous les essais ont été effectués avec 10 cm³ KH2PO4 0,01 m, soit 9,50 mg PO4³-.

1. Dosage de PO₄3- en présence de Ca²⁺

Les résultats très satisfaisants du tableau 7 montrent que ce dosage ne présente aucune difficulté, si l'on prend soin de masquer le calcium avec de la complexone III.

mg Ca ² + introduits	cm ³ complexone 0,1 m	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO43— trouvés	mg PO4 ³ — théoriques	Δ
5	1,7	9,99	9,49	9,50	- 0,0
10	3,0	9,97	9,47	9,50	-0.03
20	5,5	9,95	9,45	9,50	-0.03
40	10,5	9,95	9,45	9,50	-0.03

Tableau 7

2. Dosage de PO43- en présence d'autres cations bivalents

Parmi les divers éléments bivalents dont les denrées alimentaires peuvent renfermer des traces, nous avons choisi Cu²⁺ et Mn²⁺. Bien entendu, les quantités qui se rencontrent dans la pratique sont bien inférieures à celles des essais du tableau 8.

Tableau 8

Cations bivalents introduits	cm ³ complexone 0,1 m	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO43— trouvés	mg PO ₄ 3— théoriques	Δ
4,5 mg Cu ²⁺	1,2	9,97	9,47	9,50	0,03
9 mg Cu ²⁺	1,9	9,97	9,47	9,50	-0.03
2,5 mg Mn ²⁺	1,0	9,97	9,47	9,50	-0.03
5 mg Mn^{2+}	1,5	9,98	9,48	9,50	-0.02

Ainsi Cu²⁺ et Mn²⁺, masqués par la complexone III, ne gênent nullement le dosage de PO₄³⁻. On obtiendrait probablement d'aussi bons résultats avec d'autres cations bivalents, tels que Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, etc.

3. Dosage de PO43- en présence de Fe3+

La précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien en présence de Fe³⁺ masqué par la complexone se fait normalement, ainsi que le témoignent les résultats du tableau 9.

Tableau 9

mg Fe ³ + introduits	cm ³ complexone 0.1 m	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO ₄ 3 trouvés	mg PO43— théoriques	Δ
1	500000		11-4		17.
1	0,6	9,95	9,45	9,50	-0.05
2,5	1,0	9,97	9,47	9,50	- 0,08
5	1,5	9,96	9,46	9,50	-0.04

Par contre, Fe³⁺ gêne considérablement la titration préalable en bloquant l'indicateur noir d'ériochrôme; nous avons constaté que cette perturbation se fait sentir lorsque la solution à titrer renferme plus que 0,2 mg Fe³⁺. Par bonheur, les denrées alimentaires ne contiennent en général que des quantités de fer extrêmement faibles et il est toujours possible de prélever, pour la titration préalable, une fraction aliquote de la solution à analyser renfermant moins de 0,2 mg Fe³⁺.

4. Dosage de PO43- en présence de Al3+

La détermination de PO₄³⁻ en présence de Al³⁺ s'est avérée difficile, ainsi que le montrent les résultats du tableau 10.

mg Al³+ introduits	cm³ comple- xone 0,1 m	Observations	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO ₄ 3— trouvés	mg PO43— théoriques	Δ
1 2	0,9 1,3	Précip. gélatineux très diff. à filtrer	10,27 7,97	9,75 7,57	9,50 9,50	+ 0,25 - 1,93
			11			-
		avec adjonction de (H -		1	
mg Al ³⁺	b)	avec adjonction de (7,5 cm ³ d'ac Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO43— trouvés	mg PO43— théoriques	Δ
mg Al ³ + introduits	cm³ comple-	Observations Précipité cristallin	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO43— trouvés	mg PO43- théoriques	△ — 0.09
mg Al ³⁺ introduits 1 2 4	cm³ comple- xone 0,1 m	Observations	Titration finale	mg PO43	mg PO43	

On constate que:

- la complexone III ne suffit pas à maintenir totalement Al³+ en solution lors de la précipitation du phosphate ammoniac-magnésien. Il semble probable que Al³+ précipite sous forme d'hydroxyde, d'où le précipité gélatineux très difficile à filtrer.
- l'adjonction de 0,5 cm³ d'acide lactique permet d'obtenir un précipité pur de phosphate ammoniaco-magnésien en présence d'environ 1 mg Al³+. Pour des quantités d'aluminium plus élevées, la méthode se trouve en défaut.

En outre, Al³+ gêne la titration préalable en bloquant l'indicateur noir d'ériochrôme T. Mais, comme pour le fer, les quantités d'aluminium que renferment les denrées alimentaires sont suffisamment faibles pour que les perturbations décrites ci-dessus ne soient pas à craindre.

5. Dosage de PO43- en présence de plusieurs cations bi- et trivalents

Nous avons finalement déterminé PO4³⁻ dans des solutions contenant simultanèment de grandes quantités de Ca²⁺, des quantités appréciables de Cu²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ et de faibles quantités d'Al³⁺. Les résultats obtenus furent très satisfaisants, ainsi qu'en témoigne le tableau 11.

Tableau 11

Cations introduits	cm ³ comple- xone 0,1 m	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO43— trouvés	mg PO43— théoriques	Δ
10 mg Ca ²⁺ 4,5 mg Cu ²⁺ 2,5 mg Mn ²⁺ 2,5 mg Fe ³⁺ 1 mg Al ³⁺	5,0	10,02	9,52	9,50	+ 0,02
10 mg Ca ²⁺ 4,5 mg Cu ²⁺ 2,5 mg Mn ²⁺ 2,5 mg Fe ³⁺	4,6	9,96	9,46	9,50	- 0,04
20 mg Ca ²⁺ 4,5 mg Cu ²⁺ 2,5 mg Mn ²⁺ 2,5 mg Fe ³⁺ 1 mg Al ³⁺	7,5	9,94	9,44	9,50	0,06

6. Résumé et conclusion

Nous terminerons ce chapitre en résumant les difficultés du dosage de PO₄³en présence de cations polyvalents. Les perturbations que l'on peut craindre sont
de deux sortes:

a) Perturbations au cours de la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien

Parmi les cations usuels, seul Al³+ n'est pas masqué suffisamment par la complexone III et précipité à l'état d'hydroxyde en même temps que MgNH₄PO₄ · 6H₂O. Cependant de faibles quantités d'Al³+ sont dissimulées efficacement par l'acide lactique.

b) Perturbations au cours de la titration préalable

Cette titration préalable, qui utilise comme indicateur le noir d'ériochrôme T, a pour but de déterminer la somme des cations polyvalents. Parmi les cations usuels, Fe³⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ et Co²⁺ gênent le tritrage en bloquant l'indicateur.

On peut éviter ces deux types de perturbations en éliminant préalablement les cations gênants. A cet égard, on dispose des moyens suivants:

- Précipitation des cations gênants à l'aide d'un réactif organique approprié et extraction du précipité à l'éther. On arrive par exemple à éliminer Fe³⁺ Al³⁺ à l'aide de cupferron ou Cu²⁺ au moyen de l'acide diéthyldithiocarbamique, etc.
- Passage de la solution à analyser au travers d'un échangeur d'ions.

En ce qui concerne l'analyse des denrées alimentaires, le problème se pose heureusement d'une manière beaucoup plus simple. Une élimination des cations gênants n'est pas nécessaire, car le principal métal polyvalent accompagnant l'acide phosphorique est le calcium et nous avons vu précisèment que le dosage de PO4³- en présence de Ca²+ s'effectue sans difficulté. Les éléments perturbateurs (Al, Fe, Cu, Co, Ni) ne peuvent être présents qu'à l'état de traces, si bien qu'ils ne gênent pas la titration préalable et encore moins la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien.

C. Hydrolyse de pyro- et métaphosphates en orthophosphate

Lorsqu'on procède à la minéralisation d'une denrée alimentaire, il est nécessaire de chauffer assez fortement pour obtenir une cendre exempte de charbon. Dans ces conditions, il ne semble pas exclu qu'une partie de l'orthophosphate puisse se transformer en pyro- ou même en métaphosphate. Aussi avons-nous jugé utile d'étudier de quelle manière on peut hydrolyser simplement les ions $P_2O_7^{4-}$ et PO_3^{-} .

1. Hydrolyse de pyrophosphates

Nous avons préparé une solution-standard 0,005 m de Na₄P₂O₇ · 10 H₂O

(2,232 g par litre) équivalant à une solution 0,01 m d'orthophosphate.

Lors d'un premier essai, nous avons pipeté 10 cm³ de cette solution-standard et tenté d'effectuer la précipitation dans les conditions décrites auparavant pour les orthophosphates. L'absence de tout précipité prouve bien que notre méthode en s'applique qu'à l'ion PO₄³- (selon *Treadwell* ⁵], Mg₂P₂O₇ précipite lentement à chaud en milieu acétique).

Puis nous avons procédé à divers essais d'hydrolyse à chaud à l'aide d'acide sulfurique dilué. A chaque essai, nous avons pipeté 25 cm³ Na₄P₂O₇ 0,005 m, ajouté 30 cm³ H₄SO₂ n et dilué à 90—100 cm³ avec de l'eau. Concentré le mélange, soit dans une capsule de verre en chauffant sur le bain-marie, soit dans un ballon d'acétylation (voir «Mode opératoire», fig. 2) en chauffant directement sur la flamme. Après concentration, dilué à 50 cm³ dans un ballon jaugé, pipeté 20 cm³ (correspondant théoriquement à 9,50 mg PO₄³-) et dosé l'orthophosphate selon le mode opératoire connu. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 12.

On voit donc:

- qu'on transforme intégralement un pyrophosphate en orthophosphate en concentrant sa solution sulfurique à petit volume (5 cm³ environ).
- que l'adjonction d'acide nitrique concentré n'est pas nécessaire.
- que le moyen d'hydrolyse le plus efficace et le plus rapide consiste à concentrer à feu nu dans un ballon d'acétylation, car la température atteinte par le liquide est nettement plus élevée que lors d'une évaporation sur le bainmarie.

Tableau 12 Hydrolyse de pyrophosphate en orthophosphate

Opérations	Adjonction de HNO3 conc.	Durée de chauffage en minutes	Titration finale cm ³ 0,01 m	Rendement de l'hydro- lyse en %
Evaporation sur le bain-marie jusqu'à 20—30 cm³	0	90	9,14	91,4
Evaporation sur le bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse	5	120	9,95	99,5
Concentration dans ballon d'acétylation jusqu'à 10—20 cm³, puis évaporation à consistance sirupeuse sur le bain-marie	5	60	9,95	99,5
Simple concentration dans ballon d'acétylation jusqu'à 40 cm ³	0	10	9,73	97,3.
Simple concentration dans ballon d'acétylation jusqu'à 5—10 cm ³	0	15	_9,96	99,6

2. Hydrolyse de métaphosphates

Nous avons d'abord préparé du métaphosphate en calcinant prudemment 1,361 g KH₂PO₄ (0,01 mole) dans une capsule de platine. La perte de poids constatée de 0,1802 g correspondait sensiblement au départ d'une molécule d'eau selon le schéma KH₂PO₄ → KPO₃ + H₂O. Le produit obtenu était peu soluble dans l'eau, mais par contre s'est dissous très rapidement après adjonction de 20 cm³ HCl n. Par dilution à 1 litre, nous avons obtenu une solution KPO₃ 0,01m.

Comme pour le pyrophosphate, nous avons pipeté 10 cm³ de cette solutionstandard et essayé d'effectuer la précipitation dans les conditions décrites pour les orthophosphates. Ainsi qu'on pouvait le prévoir, il n'est apparu aucun précipité.

Puis nous avons procédé à une hydrolyse acide en concentrant, dans un ballon d'acétylation, le mélange de 25 cm³ KPO₃ 0,01 m et de 30 cm³ H₂SO₄ n jusqu'à un volume de 5 cm³ environ. Après dilution à 50 cm³ dans un ballon jaugé et pipetage de 20 cm³ (correspondant théoriquement à 9,50 mg PO₄³-), nous avons dosé l'orthophosphate formé par hydrolyse selon le mode opératoire connu. Les résultats sont indiqués dans le tableau 13.

Tableau 13 Hydrolyse de métaphosphate en orthophosphate

Opérations	Titration finale cm ³ 0,01 m	Rendement de l'hydrolyse en ^{0/0}
Concentration dans ballon d'acétylation jusqu'à un volume de 5 cm ³	9,96	99,6
Idem, puis chauffage du ballon sur le bain-marie durant 15 min.	9,95	99,5

On voit donc qu'on hydrolyse *intégralement* un métaphosphate en orthophosphate par simple concentration, à petit volume, de sa solution sulfurique.

D. Essais de combustion

Comme toute détermination de l'acide phosphorique d'une denrée alimentaire est obligatoirement précédée d'une destruction de la matière organique, nous avons tenu à vérifier s'il n'y a pas de perte de phosphate au cours de cette opération.

La minéralisation peut s'effectuer, soit par combustion sèche avec adjonction de substances alcalines, soit par combusiton humide en milieu acide (HNO3 conc. +H2SO4 conc.).

Nous avons préféré la combustion sèche qui présente les avantages suivants:

- -son exécution est aisée et relativement rapide.
- après combustion, on peut extraire les cendres avec une quantité déterminée d'acide sulfurique dilué de manière à avoir, dans la portion de solution soumise à l'analyse, environ 10 cm³ H₂SO₄ n.

Afin d'éviter des pertes, on ajoute à la denrée alimentaire analysée une substance capable de fixer l'acide phosphorique libéré de ses combinaisons organiques au cours de la combustion. Cette substance peut être, soit une base forte comme la soude caustique, soit un sel organique comme l'acétate de magnésium. De toute façon, l'excès de réactif est transformé en carbonate pendant la combustion. Un sel de magnésium présente l'avantage de servir en outre à la précipitation du phosphate à la fin de l'analyse.

Lors de nos divers essais, nous avons brûlé environ 5 g de substance organique auxquels une quantité connue de phosphate avait été ajoutée. Les premiers résultats furent extrêmement mauvais. Nous nous contentions de chauffer le mélange jusqu'à carbonisation totale de la substance organique et d'extraire la masse charbonneuse avec l'acide sulfurique dilué bouillant. Le phosphate retrouvé était toujours bien inférieur à la quantité introduite (rendement de 30 à 50 %).

Une tentative d'extraction plus énergique avec l'acide nitrique concentré ou même l'eau régale n'améliora aucunement les résultats. Nous étions sur le point de supposer une réduction de PO4³- pendant la combustion sèche et d'abandonner ce mode de minéralisation, lorsque nous avons constaté qu'il est indispensable de brûler complètement le charbon, si l'on veut retrouver tout le phosphate introduit. Les pertes ne provenaient donc pas d'une réduction de PO4³-, mais simplement du fait qu'il est impossible d'extraire quantitativement le phosphate renfermé dans le charbon. Les essais ultérieurs, au cours desquels le charbon a été entièrement détruit, nous ont fourni d'excellents résultats.

1. Combustion de substances organiques exemptes d'acide phosphorique (glucose, cellulose)

Dans une capsule de platine, nous avons introduit 5 g de substance organique, 25 cm³ KH₂PO₄ 0,01 m et selon l'essai 2 cm³ NaOH n ou 10 cm³ Mg(CH₃COO)₂ 0,1 m. Remué, séché sur le bain-marie, chauffé prudemment avec une petite flamme oxydante jusqu'à carbonisation totale de la matière organique et prolongé le chauffage au rouge sombre pendant quelques minutes. Après refroidissement, extrait avec 20 cm³ H₂SO₄ n bouillant, filtré, lavé trois fois à l'eau bouillante. Remis filtre et charbon dans la capsule de platine, séché sur le bainmarie, puis chauffé au rouge clair jusqu'à combustion totale du charbon. Dissous la cendre blanche dans 10 cm³ H₂SO₄ n et ajouté la solution obtenue au filtrat de la première extraction. Concentré le liquide à feu nu, dans un ballon d'acétylation surmonté d'un long tube de verre, jusqu'à un volume de 5—10 cm³, dilué à 50 cm³ dans un ballon jaugé et pipeté 20 cm³ pour le dosage de PO₄³- selon la méthode connue. Les résultats sont indiqués dans le tableau 14.

Tableau 14

Substance organique soumis à la combustion (5 g)	Adjonction de	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO ₄ 3— trouvés	mg PO43 théorique	Δ
glucose	2 cm³ NaOH n	9,95	9,45	9,50	- 0,05
glucose	2 cm ³ NaOH n	9,99	9,49	9,50	-0.01
glucose	10 cm ³ Mg(CH ₃ COO) ₂ 0,1 m	9,94	9,44	9,50	-0.06
glucose	10 cm ³ Mg(CH2C00)2 0,1 m	10,01	9,51	9,50	+ 0,01
cellulose	2 cm ³ NaOH n	10,02	9,52	9,50	+ 0.02
cellulose	2 cm ³ NaOH n	10,03	9,53	9,50	+0.03
cellulose	10 cm ³ Mg(CH ₃ COO) ₂ 0.1 m	9,98	9,48	9,50	-0.02
cellulose (masse filtrante)	10 cm ³ Mg(CH ₃ COO) ₂ 0,1 m	9,99	9,49	9,50	- 0,01

2. Combustion d'une substance organique renfermant un peu d'acide phosphorique (amidon soluble «Noredux Standard»)

La combustion a été effectuée en présence d'acétate de magnésium selon le mode opératoire décrit au paragraphe précédent.

Tableau 15

Combustion de 5 g d'amidon	Titration finale cm ³ 0,01 m	Différence des deux essais	mg PO ₄ 3— trouvés	mg PO ₄ 3— ajoutés	Δ,
sans adjonction de phosphate	3,87	_		_	_
avec adjonction de 25 cm³ KH ₂ PO ₄ 0,01 m	13,91	10,04	9,54	9,50	+ 0,04

3. Conclusions

Les résultats des tableaux 14 et 15 prouvent que l'on retrouve quantitativement le phosphate ajouté, si l'on prend soin, après une première extraction avec H₂SO₄ dilué, de brûler totalement le charbon provenant de la décomposition de la matière organique et d'extraire à nouveau avec H₂SO₄. On ne constate aucune réduction de phosphate au cours de la combustion, malgré un chauffage très intense.

Toutefois une remarque restrictive s'impose. Dans les essais décrits ci-dessus, l'acide phosphorique ajouté à la substance organique avait déjà une forme minérale (KH2PO4). L'adjonction de NaOH ou de Mg(CH3COO)2 était même superflue, car KH2PO4 pouvait tout au plus se transformer en métaphosphate, composé qui eût été de nouveau hydrolysé en orthophosphate pendant la concentration en milieu sulfurique. Par contre, la minéralisation d'une denrée alimentaire présente des conditions assez différentes. Ici, l'adjonction de NaOH ou de Mg(CH₃COO)₂ est souvent nécessaire si l'on veut éviter des pertes. En effet. une partie de l'acide phosphorique étant liée organiquement donne pendant la combustion H₃PO₄ libre. Si celui-ci n'est pas fixé par une substance alcaline, il se déshydrate en acide métaphosphorique, composé pouvant sublimer ou même être réduit par le carbone. Les essais ci-dessus ne prouvent donc pas absolument qu'on retrouve après combustion tout l'acide phosphorique lié organiquement, car on ne sait pas si la substance alcaline ajoutée parvient à le fixer complètement. Pour élucider cette question, il eût fallu procéder à des combustions de composés organiques renfermant une quantité connue d'acide phosphorique, substances dont nous ne disposions malheureusement pas.

Deuxième partie

Dosage de l'acide phosphorique de quelques denrées alimentaires

A. Combustion sur la flamme de bec de Bunsen

La denrée alimentaire soumise à l'analyse a été minéralisée, après adjonction de 10 cm³ Mg(CH₃COO)₂ 0,1 m, selon le mode opératoire décrit au chapitre D de la première partie de ce travail. Des 50 cm³ de solution sulfurique, nous avons prélevé 20 cm³ pour le dosage complexométrique. A titre de comparaison, nous

Tableau 16

Denrée alimentaire			Détermination complexométrique		Détermination colorimétrique	
	Pesée initiale en g	0/0 PO43	Fluctuation des résultats en % de la valeur moyenne	0/0 PO ₄ 3	Fluctuation des resultats en % de la valeur moyenne	
			0/0		0/0	
Poudre d'œuf	1,486 -2,450	2,43 2,42	0,4	2,46 2,23	10	
Cacao	5,007 4,980	1,87 1,88	0,5	1,91 1,79	6	
Fromage diététique «Alpina»	1,035 1,196	3,05 3,08	1	3,22 3,12	3	
Extrait de viande	0,5023 0,4945	9,34 9,38	0,4	9,52 9,20	3,2	
Farine p. nourrissons	4,161 4,930	0,582 0,583	0,2	$0,570 \\ 0,601$	5	
Farine mi-blanche	4,982 5,605	0,501 0,509	1,6	$0,565 \\ 0,575$	2	
Farine bise	5,090 5,101	0,859 0,844	1,8	$0,950 \\ 0,920$	3	
Chicorée	5,035 3,043	0,922 0,945	2,5	0.935 0,910	2,7	
Lait	27,46 18,49	0,275 0,268	2,6	0,262 0,270	3	
Jus d'orange	43,09 37,16	0,0534 0,0528	1,2	0,0535 0,0506	6	
Jus de citron	18,88 30,37	0,0356 0,0348	2,2	0,041 0,033	20	
Vin rouge	50 cm ³ 50 cm ³	0,0353 0,0350	0,9	0,032 0,037	14	

avons effectué la détermination colorimétrique selon $Wuhrmann-H\"{o}gl^{1}$) après avoir dilué 5—10 fois une fraction aliquote de la solution ci-dessus. Chaque analyse a été exécutée à double, afin d'en contrôler la reproductibilité.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 16.

Dans le tableau 17, nous indiquons encore deux dosages d'acide lécithine-phosphorique, après extraction des phosphatides selon les indications de *Hadorn-Jungkunz* ⁶)⁷).

Tableau 17

Denrée alimentaire	Pesée initiale	Mode d'extraction des phosphatides	Acide lécithine- phosphorique
Pâtes aux œufs	10 g	selon <i>Hadorn-</i> Jungkunz ⁶)	49 mg P ₂ O ₅ ⁰ / ₀
Aliment fortifiant «Nobsan»	10 g	selon <i>Hadorn-</i> Jungkunz ⁷)	85 mg P ₂ O ₅ ⁰ / ₀

Discussion des résultats du tableau 16

- 1. D'une manière générale, la méthode complexométrique fournit des résultats nettement plus reproductibles que la méthode colorimétrique.
- 2. Cependant les résultats du dosage complexométrique présentent parfois des fluctuations s'élevant jusqu'à 2,5 % (farine bise, lait, chicorée), alors qu'au cours de l'élaboration de la méthode (voir première partie), on n'avait constaté que des écarts beaucoup plus faibles, en général inférieurs à 0,5 %.

Ces irrégularités peuvent être attribuées à de légères pertes d'acide phosphorique pendant la combustion sèche. A cet égard, on peut formuler les hypothèses suivantes:

- a) Il est possible que certains dérivés organiques de l'acide phosphorique, comme les phosphatides en particulier, soient enrobés dans une substance hydrophobe (graisse) empêchant la solution de Mg (CH₃COO)₂ d'humecter parfaitement la masse. Lors d'une combustion trop rapide, l'acide phosphorique libéré de sa combinaison organique ne serait pas fixé totalement par Mg(CH₃COO)₂ (ou plutôt par MgCO₃ résultant de la décomposition de l'acétate).
- b) Il serait également admissible que la présence de silice favorisât la réduction du phosphate par le carbone selon le schéma:

$$2 \text{ M}_3\text{II}(PO_4)_2 + 6 \text{ SiO}_2 + 10 \text{ C} \longrightarrow P_4 + 6 \text{ M}^\text{II}\text{Si}^3 + 10 \text{ CO}$$

Cette réaction parasite se produirait lors du chauffage intense final nécessaire à la destruction totale du charbon. A l'appui de cette hypothèse, signalons que nous avons trouvé environ 0,7 % SiO2 dans la chicorée. Toutefois, d'après la littérature 8), la réduction du phosphate a lieu vers 1300 °C, ce qui la rend assez peu probable la température du bec de gaz.

Afin de rendre les pertes aussi faibles que possible, il est recommandable d'effectuer la combustion à une température aussi basse que possible, tout en détruisant totalement le charbon. A cet égard, le four électrique semble être le moyen le plus approprié.

B. Combustion dans le four électrique

Nous avons répété le dosage complexométrique de l'acide phosphorique dans la farine bise après avoir effectué la combustion dans le four électrique selon le mode opératoire décrit à la fin de ce travail (voir «Mode opératoire»). Les résultats sont indiqués dans le tableau 18.

Combustion à l'aide du bec de Bunsen Combustion dans le four électrique (tableau 16) Fluctuation Fluctuation Pesée initiale 0/0 PO43 0/0 PO43des résultats des résultats en g 4.518 0.862 0.858 $0.6^{0/0}$ $1.8^{0/0}$ 0,857 4,847 0,844

Tableau 18

La combustion dans le four électrique donnant des valeurs très reproductibles est donc à recommander; la matière organique brûle facilement, en laissant une cendre presque exempte de charbon, sans qu'il soit nécessaire de dépasser la température de 600° C.

Remarquons que l'incinération directe à l'aide du bec de Bunsen, fournit des résultats à peu près semblables, quoique légèrement inférieurs. Cela permet de supposer que les pertes d'acide phosphorique au cours de la combustion sont en définitive très faibles.

C. Conclusions finales

D'après les quelques analyses décrites ci-dessus, on voit que le semi-microdosage de l'acide phosphorique s'applique aux denrées alimentaires les plus diverses, y compris celles qui renferment extrêmement peu de phosphore. Ce nouveau procédé présente sur la méthode officielle du Manuel suisse des denrées alimentaires l'avantage d'être plus rapide et de supprimer tout facteur empirique.

Quant à la détermination colorimétrique selon Wuhrmann-Högl, elle fournit des résultats moins exacts que le dosage complexométrique. Elle reste toutefois la méthode la plus rapide, non pas tellement par la rapidité du dosage proprement dit, mais surtout par le fait que la quantité de substance soumise à la minéralisation est beaucoup plus faible.

Troisième partie

Mode opératoire

A. Réactifs et solutions volumétriques

1. Réactifs

HCl n

 $H_2SO_4 n$

 $NH_4OH 2n$

 $Mg(CH_3COO)_2$ 0,1 m: 21,447 g $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$ par litre

Solution ammoniacale de lavage (NH4OH n+NH4Cl 0,1n): 80 cm³ NH4OH conc.

+ 5 g NH₄Cl, diluer à 1 litre

Solution tampon de pH 10 (pour la titration préalable): 350 cm³ NH4OH conc.

+ 54 g NH₄Cl, diluer à 1 litre

Acide lactique concentré (environ 90 %)

Amino-éthanol à 5 % diluer 5 cm3 d'amino-éthanol à 100 cm3

Rouge de méthyle: dissoudre 50 mg d'indicateur dans 75 cm³ d'alcool et diluer à 100 cm³ avec de l'eau

Phénolphtaléine: solution alcoolique à 1 %

Noir d'ériochrôme T: dilution solide 1:100 dans NaCl

2. Solutions volumétriques

Complexone III 0,1 m (pour la titration préalable et pour masquer les cations gênants): 37,21 g complexone III par litre

Complexone III 0,01 m: 3,721 g complexone III par litre; si le produit a subi un long stockage, il est recommandé de le sécher quelques heures à 50° C.

MgSO₄ 0,01 m: 2,465 g MgSO₄ · 7 H₂O par litre; comme le sulfate de magnésium hydraté du commerce peut avoir perdu une partie de son eau de cristallisation, il est recommandé de contrôler sa teneur en MgSO₄ au moyen d'un séchage à 450° C selon les indications de Treadwell ⁵); si a désigne le pourcentage de MgSO₄ trouvé, le poids S de sulfate de magnésium hydraté nécessaire à

l'obtention d'une solution exactement 0,01 m sera $S = \frac{48,84}{a} \cdot 2,465$.

KH2PO4 0,01 m (pour la précipitation induite): 1,361 g KH2PO4 par litre; pulvériser le produit et le sécher quelques heures à 1050 C.

3. Facteurs des solutions volumétriques

Le facteur de la complexone 0,01 m est automatiquement égal à 1,00, si l'on a pris la précaution de préparer la solution avec de l'eau tout à fait pure. Il en est de même du facteur de MgSO₄ 0,01 m, à condition d'avoir préalablement déterminé la teneur réelle en MgSO₄ du sulfate hydraté. Une vérification du facteur de ces deux solutions, au moyen du titrage d'une substance de référence

(CaCO3 par exemple), est donc superflue. Remarquons d'ailleurs que la précision d'une telle détermination ne serait pas grande, car la pesée de la substance de référence serait trop faible.

Par contre, afin d'éliminer les erreurs provenant d'impuretés éventuelles des réactifs (HCl, NH4OH), il est recommandé de procéder à un essai à blanc de la manière suivante:

Dans un erlenmeyer de 250 cm³, introduire 25 cm³ complexone 0,01 m, ajouter 10 cm³ HCl n, 20 cm³ NH4OH 2n, 75 cm³ d'eau, 5 gouttes de rouge de méthyle et une pointe de spatule de noir d'ériochrôme; remuer et titrer avec MgSO4 0,01 m jusqu'à virage du vert au violet. Soit b cm³ la valeur trouvée; si les solutions volumétriques ont été soigneusement préparées et si les réactifs utilisés sont exempts d'impuretés, b est pratiquement égal à 25.

B. Appareillage

Comme appareils spéciaux, on utilisera:

- 1 ballon d'acétylation de 150—200 cm³ raccordé par un rodage normalisé (RN 12) à un tube de verre d'une longueur de 50 cm (fig. 2).
- 1 agitateur magnétique (Metrohm S.A., Hérisau).
- 1 petit vase à filtrer sous vide selon Witt pouvant contenir un erlenmeyer de 250 cm³.
- 1 burette automatique de 25 cm³ pour MgSO₄ 0,01 m et si possible également une même burette pour la complexone 0.01 m

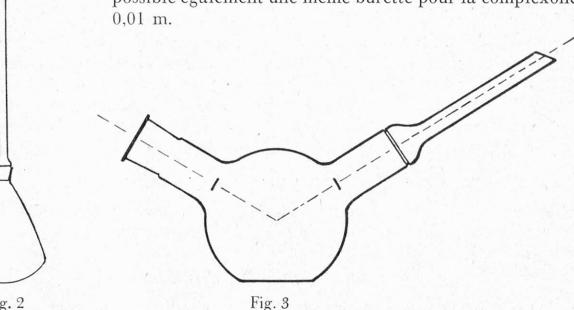


Fig. 2
1 ballon-filtre à fond plat de 100 cm³*) (fig. 3)

^{*)} Seul fournisseur: C. Kirchner S.A., Berne

C. Marche de l'analyse

1. Pesée initiale

Peser dans une capsule de platine (diamètre 8 cm) une quantité de la denrée alimentaire à analyser renfermant au maximum 50 mg PO₄³⁻. De toute façon, la pesée initiale ne doit pas dépasser 5 g de substance sèche, sinon la combustion serait trop difficile. A titre d'exemple, nous indiquons ci-dessous l'ordre de grandeur de la pesée initiale pour quelques produits:

Denrée alimentaire	Quantité	Denrée alimentaire	Quantité
Extrait de viande	0,5 g	Farine bise	3 — 4 g
Poudre d'œuf	1,5 — 2 g	Farine mi-blanche	4 — 5 g
Fromage fondu	1 g	Lait	10 — 20 c
Cacao	2 — 3 g	Jus de fruit	25 c
Chicorée	3 — 4 g	Vin	50 c

2. Minéralisation

- Ajouter 10 cm³ Mg(CH₃COO)₂ 0,1 m, remuer (éventuellement écraser) avec un pistil de verre, rincer celui-ci.
- Evaporer à sec sur le bain-marie (pour les denrées renfermant beaucoup de glucides solubles, sécher encore à 105 et 150° C).
- Chauffer prudemment avec une petite flamme oxydante (brûleur champignon) jusqu'à carbonisation aussi complète que possible de la matière organique. Eviter cependant de chauffer au rouge.
- Porter la capsule dans un petit four électrique réglable, faire monter la température à 550—600° C et maintenir cette température jusqu'à combustion à peu près complète du charbon (de 15 min à 2 h, selon la quantité de substance à brûler).
- Retirer prudemment la capsule du four (éviter les pertes mécaniques), laisser refroidir, ajouter 10—15 cm³ H₂O, puis 20 cm³ H₂SO₄ n, remuer avec un pistil de verre, faire passer le liquide à travers un petit filtre gravimétrique et receuillir le filtrat incolore dans un ballon d'acétylation de 150—200 cm³. Laver 3 fois avec 15—20 cm³ d'eau bouillante.
- Remettre le filtre et les traces de charbon qui y adhèrent dans la capsule de platine, sécher sur le bain-marie et brûler directement sur une petite flamme oxydante. Après refroidissement, dissoudre les traces de cendres dans 10 cm³ H₂SO₄ n, filtrer, laver et ajouter la solution obtenue au filtrat précédent.

Remarque: L'emploi du four électrique pour la minéralisation est recommandé, car on évite une température trop élevée. Toutefois on peut effectuer toute la combustion avec le bec de Bunsen selon le mode opératoire décrit au chapitre D.1 de la première partie, mais les résultats sont moins exacts.

3. Concentration du filtrat

(Hydrolyse des pyro- et métaphosphates éventuellement présents)

- Introduire une bille de verre (diamètre 5—7 mm) dans le ballon d'acétylation, surmonter celui-ci de son tube adducteur (fig. 2), concentrer à feu nu jusqu'à un volume de 5—10 cm³.
- Après refroidissement, diluer à 50 cm³ dans un ballon jaugé.

4. Titration préalable (Détermination des cations gênants)

— Dans un erlenmeyer de 300 cm³, pipeter 5 cm³ de la solution ci-dessus, ajouter 150 cm³ d'eau et 2—3 gouttes de rouge de méthyle.

— Neutraliser avec NaOH n (virage au jaune), ajouter 5 cm³ de solution tampon de pH 10 et une pointe de spatule de noir d'ériochrôme T, puis titrer avec la complexone 0,1 m jusqu'à virage au bleu vert.

— Soit c cm³ le volume de complexone 0,1 m consommé.

5. Précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien

— Dans un ballon-filtre à fond plat (fig. 3), renfermant un agitateur magnétique, pipeter 20 cm^3 de la solution à analyser.

— Ajouter 0,5 cm³ acide lactique, (4c—3,5) cm³ complexone 0,1 m et 2 gouttes

de rouge de méthyle.

- Mettre en marche l'agitateur magnétique, neutraliser avec NH4OH 2n (virage

au jaune), ajouter 2 gouttes de phénolphtaléine.

— Introduire, goutte à goutte, de l'amino-éthanol à 5 % jusqu'à l'apparition du précipité, puis ajouter le réactif plus rapidement jusqu'à forte coloration rouge de la phénolphtaléine (pH 9). En général 5 cm³ d'amino-éthanol suffisent.

— Laisser reposer 20—30 min.

Remarques:

a) S'il n'apparaît aucun précipité, cela ne signifie pas forcèment que la solution à analyser ne renferme pas de phosphate, car les très faibles quantités de PO₄³-(1—2 mg) restent facilement en solution sursaturée.

On répètera la précipitation telle qu'elle est décrite ci-dessus, mais en ajoutant dès le début 10 cm³ KH2PO4 0,01 m. On n'aura qu'à déduire 10 de la valeur

x fournie par le titrage final.

- b) Si, au contraire, on obtient un précipité trop abondant consommant plus de 25 cm³ 0,01 m lors du titrage final, la pesée initiale a été trop forte. On recommencera alors la précipitation telle qu'elle est décrite ci-dessus, mais en pipetant seulement 10 cm³ de la solution à analyser et en ajoutant (2c—1,5) cm³ complexone 0,1 m, 2 cm³ Mg(CH₃COO)₂ 0,1 m, 5 cm³ H₂SO₄ n, 0,5 cm³ acide lactique, etc.
- c) L'usage du ballon-filtre facilite grandement le travail, mais n'est pas indis-

pensable. On peut tout aussi bien effectuer la précipitation dans un bécher de 100 cm³ et receuillir le précipité sur un creuset filtrant 10 G 4.

6. Filtration et dissolution du précipité

— Filtrer sous vide, laver 3 fois avec environ 10 cm³ de solution ammoniacale. Rejeter le filtrat.

— Introduire 5 cm³ HCl n (filtre tourné vers le haut), porter à ébullition, retourner le ballon de manière à dissoudre rapidement le précipité et placer le tout sur un vase à filtrer (selon Witt) renfermant un erlenmeyer de 250 cm³ parfaitement propre.

— Aspirer la solution acide, laver avec le mélange bouillant de 5 cm³ HCl n + 20 cm³ H₂O, puis encore 2 fois avec 20 cm³ d'eau bouillante additionnée de

1—2 gouttes HCl n.

7. Titration finale

— Introduire 25 cm³ complexone 0,01 m. Remuer.

— Ajouter 20 cm³ NH4OH 2n, 5—7 gouttes de rouge de méthyle et une pointe

de spatule de noir d'ériochrôme T.

— Sous agitation continuelle (le plus commodèment avec l'appareil magnétique), titrer en retour avec MgSO₄ 0,01 m. La solution, verte au début, devient bleue un peu avant le virage pour passer brusquement au rose violet.

8. Calcul

Soit $y \ cm^3$ le volume de MgSO₄ 0,01 m consommé par le titrage en retour et $b \ cm^3$ la valeur obtenue lors de l'essai à blanc (voir plus haut). Le volume $x \ cm^3$ 0,01 m correspondant au phosphate est donné par:

$$x = b - y$$

 $1 \text{ cm}^3 0.01 \text{ m}$ équivaut à: $0.9498 \text{ mg PO}_4^{3-}$

ou 0,7098 mg P₂O₅

ou 0,3098 mg P

Si A désigne la pesée initiale de la denrée alimentaire soumise à l'analyse, on a:

$$^{0/0}$$
 PO₄3 $^{-}$ = $\frac{0,2375 \cdot x}{A}$ $^{0/0}$ P₂O₅ = $\frac{0,1775 \cdot x}{A}$ $^{0/0}$ P = $\frac{0,0775 \cdot x}{A}$

En terminant ce travail, nous adressons nos vifs remerciements à la maison C. Kirchner S.A. à Berne, qui a très aimablement mis à notre disposition le matériel nécessaire.

Résumé

Les auteurs développent un semi-microdosage complexométrique de l'acide phosphorique des denrées alimentaires. La méthode proposée est une combinaison de la précipitation à froid du phosphate ammoniaco-magnésien selon St-Chamant-Uigier 4) et du titrage complexométrique selon Huditz-Flaschka 2).

Au cours de ce travail, les auteurs étudient successivement le dosage de PO_4^{3-} seul, le dosage de PO_4^{3-} en présence de cations polyvalents, l'hydrolyse des pyro- et métaphosphates et la combustion de diverses substances organiques additionnées d'une quantité connue de phosphate. Puis ils procèdent à des déterminations d'acide phosphorique dans quelques denrées alimentaires en effectuant parallèlement le dosage colorimétrique selon $Wuhrmann-H\ddot{o}gl^{1}$). Finalement, ils décrivent encore un mode opératoire détaillé.

Zusammenfassung

Aus der Möglichkeit, Orthophosphate in der Kälte als Magnesium-Ammonium-Phosphat nach St-Chamant und Vigier 4) zu fällen und das im Niederschlag enthaltende Magnesium nach Huditz und Flaschka 2) komplexometrisch zu titrieren, wurde eine Halbmikro-Phosphorsäurebestimmung entwickelt. Ausser Versuchen mit reinen Phosphatlösungen haben wir den Einfluss verschiedener Kationen und Anionen untersucht. Von grosser Bedeutung erwies sich die Art der Verbrennung von organischem Material, wie es in der Lebensmittelchemie immer auftritt. Dabei entstehende Meta- und Pyrophosphate werden durch Kochen mit Schwefelsäure in einem Acetylierungskolben auf einfache Weise in Orthophosphate übergeführt. Bei einer Reihe von Lebensmitteln haben wir gleichzeitig Bestimmungen nach der colorimetrischen Methode von Wuhrmann und $H\ddot{o}gl$ 1) ausgeführt.

Summary

Description of a semi-microdetermination of phosphoric acid, the latter beeing precipitated in the cold as ammonium-magnesium phosphate (St.-Chamant and Uigier 4)) and titrated by complexometry (Huditz and Flaschka 2)).

The authors have also studied the influence of varions cations and anions on this determination by adding them to a solution of a pure phosphate as well as to various organic materials. Some care has to be taken during the incineration of organic materials in order to avoid losses of phosphorus. The meta- and pyrophosphoric acids which are often formed in the course of the incineration of foodstuffs can easily be transformed into orthophosphoric acid by boiling the solution in presence of sulfuric acid.

At the application of this method the authors made a comparison with the colorimetric method by Wuhrmann and $H\ddot{o}gl^{1}$).

Littérature

- 1) H. Wuhrmann und O. Högl, ces Trav. 35, 273 (1944).
- ²) F. Huditz und H. Flaschka, Z. anal. Chem. 135, 333 (1952).
- 3) G. Schwarzenbach, Die komplexometrische Titration. Verlag Enke, Stuttgart 1955.
- 4) H. de St-Chamant et R. Vigier, Bull. Soc. Chim. France 1954, 180.
- ⁵) W. D. Treadwell, Tabellen zur quantitativen Analyse. Verlag Franz Deuticke, Wien 1947.
- 6) H. Hadorn und R. Jungkunz, ces Trav. 43, 40 (1952).
- 7) H. Hadorn und R. Jungkunz, ces Trav. 40, 462 (1949).
- 8) F. Gallais, Chimie minérale théorique et expérimentale. Editeur Masson & Cie, Paris 1950.