

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

Autor(en): **Brochon, R. / Eschmann, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **47 (1956)**

Heft 3

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983962>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

MITTEILUNGEN

AUS DEM GEBIETE DER

LEBENSMITTELUNTERSUCHUNG UND HYGIENE

VERÖFFENTLICHT 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 Högl*¹⁾, 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 PO_4^{3-} 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.

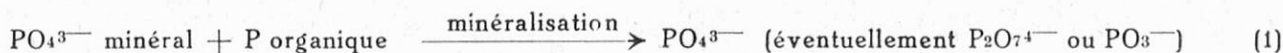
Dernièrement, en vue du dosage gravimétrique classique comme pyrophosphate, *St-Chamant et Vigier*⁴⁾ ont proposé d'effectuer la précipitation à froid en remplaçant l'ammoniaque par l'amino-éthanol; selon ces auteurs, le précipité obtenu est beaucoup plus pur. Une combinaison de cette nouvelle méthode de précipitation et du titrage complexométrique permet donc de réaliser un gain de temps appréciable. Cependant *St-Chamant et Vigier* travaillent avec 200 mg PO_4^{3-} 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 PO_4^{3-} seulement.

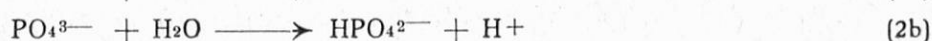
Nous avons étudié successivement le dosage de PO_4^{3-} seul, le dosage de PO_4^{3-} en présence de cations bivalents (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}) et trivalents (Fe^{3+} , Al^{3+}), l'hydrolyse de pyro- et métaphosphates en orthophosphates et la combustion de diverses substances organiques auxquelles 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:

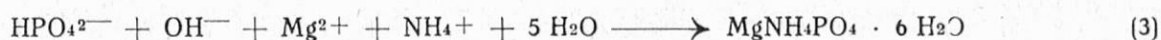
La denrée alimentaire soumise à l'analyse est d'abord incinérée en présence d'acétate de magnésium:



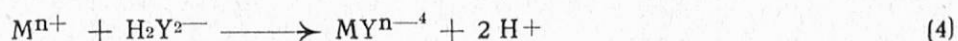
Par concentration de la solution acide des cendres, les pyro- et métaphosphates éventuellement présents sont hydrolysés totalement en orthophosphate:



En alcalinisant, jusqu'à un pH de 9, le milieu tamponné par des ions NH_4^+ , on provoque la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien:

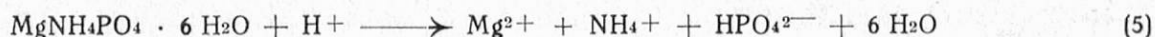


Afin d'éviter que les autres cations polyvalents ne précipitent à l'état de phosphates ou d'hydroxydes en même temps que $\text{Mg NH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, on ajoute préalablement de la complexone III en quantité suffisante pour masquer ces cations gênants:

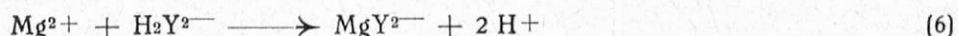


Comme le complexonate de magnésium est le moins stable, il est facile d'avoir un excès d'ions Mg^{2+} libres qui réagissent avec HPO_4^{2-} selon l'équation (3).

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

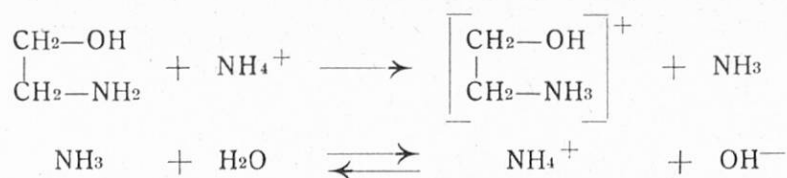


Finalement, le magnésium du précipité est déterminé complexométriquement lors d'un titrage indirect:



Comme 1 Mg^{2+} correspond à 1 PO_4^{3-} , il est aisé de calculer la quantité de phosphate.

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



Le milieu de précipitation doit donc contenir des ions NH_4^+ dont le but est d'une part de freiner l'ascension de pH et d'autre part de contribuer à la formation de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Si la quantité d'ions NH_4^+ 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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (au-dessus de pH 10). Si, par contre, la quantité d'ions NH_4^+ 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 NH_4^+ 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 NH_4^+ au sein du milieu de précipitation lors de la neutralisation, avec NH_4OH , 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' Al^{3+} éventuellement présentes).

Nous avons procédé de la manière suivante: dans un bécher de 100 cm³, nous avons introduit 10 cm³ KH_2PO_4 0,01 m, 10 cm³ H_2SO_4 n, 0,5 cm³ complexone III 0,1 m, 0,5 cm³ acide lactique, 2 cm³ MgSO_4 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 NH_4OH 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 au cours de l'adjonction d'amino-éthanol (AE)

cm ³ AE 5%	0	0,1	0,4	0,5	0,8	1,0	1,5	2,5	3,5	5,0	7,5	10	15
pH	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

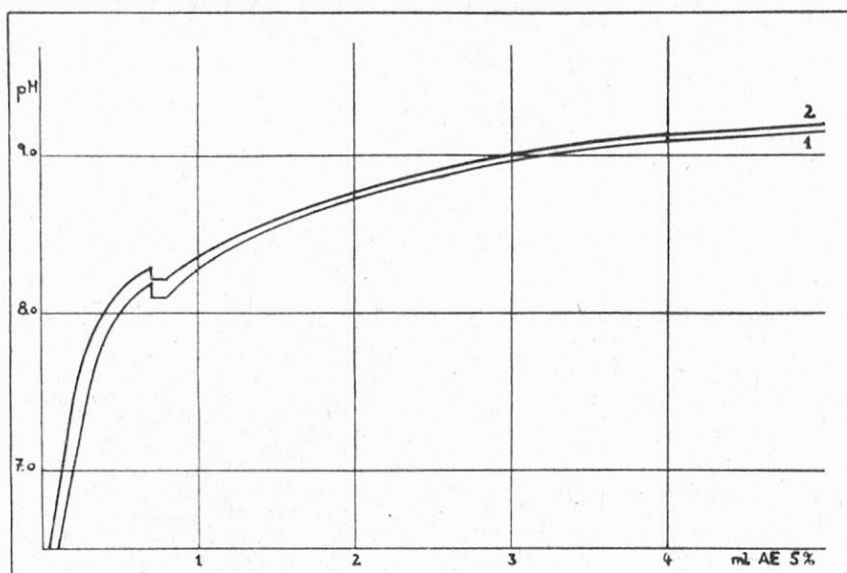


Fig. 1

Variation du pH au cours de l'adjonction de AE 5 0/0
 courbe 1: solution de phosphate pur
 courbe 2: solution de phosphate renfermant 1 mg Al^{3+}

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 $3,5 \text{ cm}^3$ AE 5 0/0; à ce moment-là, le liquide est déjà coloré nettement en rouge par la phénolphthaléine; dès lors, le milieu possède un pouvoir tampon suffisant pour qu'une nouvelle adjonction de AE 5 0/0 ne provoque plus qu'une lente ascension du pH; même un grand excès de ce réactif (15 cm^3 AE 5 0/0) ne risque pas de causer la précipitation de l'hydroxyde de magnésium (au-dessus 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 avons 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 cm^3 KH_2PO_4 0,01 m, 10 cm^3 H_2SO_4 n, $0,5 \text{ cm}^3$ acide lactique, 2 cm^3 MgSO_4 0,1 m, $0,5 \text{ cm}^3$ complexone III 0,1 m et 2 gouttes de rouge de méthyle. Neutralisé avec NH_4OH 2n (en remuant avec l'agitateur magnétique), ajouté 2 gouttes de phénolphthaléine et laissé couler lentement d'une burette un volume de AE 5 0/0 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 cm^3 de la différence entre les volumes de complexone et de MgSO_4 0,01 m correspond à $1 \text{ cm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$ 0,01 m ou 0,950 mg PO_4^{3-} . Les résultats sont indiqués dans le tableau 2.

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

cm^3 AE 5%	pH	Coloration due à la phénolphtaléine	Titration finale cm^3 0,01 m	mg PO_4^{3-} trouvés	mg PO_4^{3-} théo- riques	Erreur absolue en mg = Δ	Rende- ment en %
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 ci-dessus, ce résultat est atteint après une adjonction de 5 cm^3 AE 5 %; dans la pratique, on alcalinise lentement avec ce réactif jusqu'à ce que la coloration due à la phénolphtaléine soit nettement rouge.

c) Influence de la quantité de MgSO_4

Lors des essais précédents, nous avons utilisé $2 \text{ cm}^3 \text{ MgSO}_4$ 0,1 m et $0,5 \text{ cm}^3$ complexone III 0,1 m, soit $1,5 \text{ cm}^3 \text{ MgSO}_4$ 0,1 m libre. Mais dans la pratique, nous nous proposons de doser des quantités de phosphate allant jusqu'à $25 \text{ cm}^3 \text{ PO}_4^{3-}$ 0,01 m. Le milieu de précipitation doit donc contenir au moins $2,5 \text{ cm}^3 \text{ MgSO}_4$ 0,1 m libre, ce qui représente déjà un grand excès d'ions Mg^{2+} pour les faibles quantités de PO_4^{3-} . Le but des essais qui suivent était précisément de déterminer à partir de quel moment un fort excès de MgSO_4 cause des perturbations.

La précipitation a été effectuée avec 5 cm^3 AE 5 % selon le mode opératoire décrit au paragraphe précédent. Seul le volume de MgSO_4 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 $MgSO_4$

$cm^3 MgSO_4$ 0,1 m introduits	$cm^3 MgSO_4$ 0,1 m libres	Excès de $MgSO_4$ en % de la quantité théorique	Titration finale cm^3 0,01 m	mg PO_4^{3-} trouvés	mg PO_4^{3-} théoriques	Δ	Rendement en %
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 Mg^{2+} , 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 $MgSO_4$ 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 $4 cm^3 MgSO_4$ 0,1 m, quantité suffisant largement aux limites indiquées ci-dessus ($0-25 cm^3 PO_4^{3-}$ 0,01 m).

d) Précipitation de l'ion PO_4^{3-} en présence d'autres anions que SO_4^{2-}

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 , HNO_3 , $HClO_4$) ou même un acide faible comme CH_3COOH .

La précipitation a été effectuée selon le mode opératoire connu, soit $10 cm^3 KH_2PO_4$ 0,01 m + $10 cm^3$ acide normal (HCl , HNO_3 , $HClO_4$, CH_3COOH) + $0,5 cm^3$ acide lactique + $4 cm^3 MgSO_4$ 0,1 m + $0,5 cm^3$ complexone III 0,1 m; neutralisation avec NH_4OH 2n, alcalinisation avec $5 cm^3$ AE 5 %, etc. Les résultats sont exposés dans le tableau 4.

Tableau 4
Influence d'autres anions que SO_4^{2-}

Acide utilisé $10 cm^3$ n	Titration finale cm^3 0,01 m	mg PO_4^{3-} trouvés	mg PO_4^{3-} théoriques	Δ	Rendement en %
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_3COOH	9,93	9,43	9,50	- 0,07	99,3

Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, l'utilisation d'autres acides que H_2SO_4 ne gêne en aucune manière la précipitation du phosphate ammoniac-magnésien.

2. Dosage de quantités quelconques de phosphate

Après avoir constamment travaillé avec $10 \text{ cm}^3 \text{ KH}_2\text{PO}_4 \text{ } 0,01 \text{ m}$, nous avons jugé utile de doser des quantités quelconques de phosphate comprises entre 0 et $25 \text{ cm}^3 \text{ } 0,01 \text{ m}$. 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

a) Pesée de KH_2PO_4 (dissous dans environ $10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$)						
mg KH_2PO_4 introduits	Observations	Titration finale $\text{cm}^3 \text{ } 0,01 \text{ m}$	mg KH_2PO_4 trouvés	Δ	Rendement en %	
30,6	Précip. normale	22,58	30,7	+ 0,1	100,3	
14,5	Précip. normale	10,80	14,6	+ 0,1	100,7	
b) Pipetage de solutions $\text{KH}_2\text{PO}_4 \text{ } 0,01 \text{ m}$ et $0,001 \text{ m}$						
Volume KH_2PO_4 pipeté	Observations	Titration finale $\text{cm}^3 \text{ } 0,01 \text{ m}$	mg PO_4^{3-} trouvés	mg PO_4^{3-} théoriques	Δ	Rende- ment en %
$20 \text{ cm}^3 \text{ } 0,01 \text{ m}$	Précip. normale	20,00	19,00	19,00	0	100,0
$5 \text{ cm}^3 \text{ } 0,01 \text{ m}$	Précip. normale	5,05	4,80	4,75	+ 0,05	101,0
$5 \text{ cm}^3 \text{ } 0,01 \text{ m}$	Précip. normale	4,97	4,72	4,75	- 0,03	99,4
$2,5 \text{ cm}^3 \text{ } 0,01 \text{ m}$	Léger retard de précipitation	2,53	2,40	2,37	+ 0,03	101,2
$20 \text{ cm}^3 \text{ } 0,001 \text{ m}$	Léger retard de précipitation	1,95	1,85	1,90	- 0,05	97,5
$10 \text{ cm}^3 \text{ } 0,001 \text{ m}$	Fort retard de précipitation	0,96	0,91	0,95	- 0,04	96
$10 \text{ cm}^3 \text{ } 0,001 \text{ m}$	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 $25 \text{ cm}^3 \text{ } 0,01 \text{ m}$. L'erreur absolue (Δ) ne dépasse jamais $0,10 \text{ mg PO}_4^{3-}$.

Toutefois le dosage de très faibles quantités (inférieures à 3 mg PO_4^{3-}) est assez malaisé, car la précipitation peut subir un fort retard (jusqu'à $\frac{1}{4} \text{ h}$ après la fin de l'alcalinisation avec AE 5 %). 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 KH_2PO_4 à doser	Quantité ajoutée pour induire la précipitation		Moment de l'adjonction		
1	5 cm^3 0,001 m	10 cm^3 0,01 m		dès le début après l'alcalinisation avec AE 5 % et constatation du retard		
2	5 cm^3 0,001 m	10 cm^3 0,01 m				
Essai	Titration finale cm^3 0,01 m	cm^3 0,01 m correspondant au phosphate à doser	mg PO_4^{3-} trouvés	mg PO_4^{3-} théoriques	Δ	Rendement en %
1	10,50	0,50	0,475	0,475	0	100
2	10,60	0,60	0,57	0,475	+ 0,095	120

Grâce à l'artifice de la précipitation induite, on arrive encore à doser, avec une bonne précision, moins de 1 mg PO_4^{3-} . 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 ammoniac-magnésien

- a) La solution à analyser doit contenir (dans 10—20 cm^3) une quantité d'orthophosphate inférieure à 25 cm^3 PO_4^{3-} 0,01 m.
- b) Le pouvoir tampon du milieu de précipitation est fourni par les ions NH_4^+ résultant de la neutralisation avec l'ammoniaque de 10 cm^3 d'acide normal + 0,5 cm^3 d'acide lactique concentré.
- c) La quantité optima d'ions Mg^{2+} libres est de 3,5 cm^3 0,1 m.
- d) La quantité de complexone III a été fixée arbitrairement à 0,5 cm^3 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 cm^3 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 phénolphthaléine.
- f) Une durée de repos de 30 minutes entre la précipitation et la filtration est suffisante.

B. Dosage de l'ion PO_4^{3-} en présence de cations bi- et trivalents

Lorsque, en vue de doser l'ion PO_4^{3-} , 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^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , etc. et les anions Cl^- , SO_4^{2-} , etc.

On a déjà vu que les anions Cl^- , SO_4^{2-} , etc. ne gênent nullement la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien; il en est de même des cations monovalents (K^+ , Na^+) et de Mg^{2+} . Par contre Ca^{2+} 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 Al^{3+} 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 avons 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 $0,5 \text{ cm}^3$ 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 $10 \text{ cm}^3 \text{ KH}_2\text{PO}_4$ 0,01 m, soit $9,50 \text{ mg PO}_4^{3-}$.

1. Dosage de PO_4^{3-} en présence de Ca^{2+}

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.

Tableau 7

mg Ca^{2+} introduits	cm^3 complexone 0,1 m	Titration finale cm^3 0,01 m	mg PO_4^{3-} trouvés	mg PO_4^{3-} théoriques	Δ
5	1,7	9,99	9,49	9,50	— 0,01
10	3,0	9,97	9,47	9,50	— 0,03
20	5,5	9,95	9,45	9,50	— 0,05
40	10,5	9,95	9,45	9,50	— 0,05

2. Dosage de PO_4^{3-} en présence d'autres cations bivalents

Parmi les divers éléments bivalents dont les denrées alimentaires peuvent renfermer des traces, nous avons choisi Cu^{2+} et Mn^{2+} . 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 PO ₄ ³⁻ trouvés	mg PO ₄ ³⁻ théoriques	△
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 PO ₄ ³⁻ théoriques	△
1	0,6	9,95	9,45	9,50	— 0,05
2,5	1,0	9,97	9,47	9,50	— 0,03
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'ériochrome; 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.

Tableau 10

a) sans adjonction d'acide lactique						
mg Al ³⁺ introduits	cm ³ complexe 0,1 m	Observations	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO ₄ ³⁻ trouvés	mg PO ₄ ³⁻ théoriques	Δ
1	0,9	Précip. gélatineux très diff. à filtrer	10,27	9,75	9,50	+ 0,25
2	1,3		7,97	7,57	9,50	- 1,93
b) avec adjonction de 0,5 cm ³ d'acide lactique						
mg Al ³⁺ introduits	cm ³ complexe 0,1 m	Observations	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO ₄ ³⁻ trouvés	mg PO ₄ ³⁻ théoriques	Δ
1	0,5	Précipité cristallin facile à filtrer	9,98	9,48	9,50	- 0,02
2	0,5	Précip. gélatineux	9,81	9,32	9,50	- 0,18
4	0,5	difficile à filtrer	11,15	10,59	9,50	+ 1,09

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 ammoniac-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'ériochrome 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 simultanément 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 complexe 0,1 m	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO ₄ ³⁻ trouvés	mg PO ₄ ³⁻ 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 PO₄³⁻ en 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'ériochrome 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 précisément que le dosage de PO_4^{3-} en présence de Ca^{2+} 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 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ et PO_3^- .

1. Hydrolyse de pyrophosphates

Nous avons préparé une solution-standard 0,005 m de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (2,232 g par litre) équivalant à une solution 0,01 m d'orthophosphate.

Lors d'un premier essai, nous avons pipeté 10 cm^3 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 PO_4^{3-} (selon *Treadwell* ⁵), $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 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 cm^3 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,005 m, ajouté 30 cm^3 H_4SO_2 n et dilué à 90—100 cm^3 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 cm^3 dans un ballon jaugé, pipeté 20 cm^3 (correspondant théoriquement à 9,50 mg PO_4^{3-}) 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 cm^3 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 bain-marie.

Tableau 12
Hydrolyse de pyrophosphate en orthophosphate

Opérations	Adjonction de HNO ₃ conc.	Durée de chauffage en minutes	Titration finale cm ³ 0,01 m	Rendement de l'hydrolyse en %
Evaporation sur le bain-marie jusqu'à 20—30 cm ³	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 cm ³ , 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 $\text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{KPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. 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 solution-standard 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 n	Rendement de l'hydrolyse en %
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 combustion 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 PO_4^{3-} 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 PO_4^{3-} , 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 KH_2PO_4 0,01 m et selon l'essai 2 cm³ NaOH n ou 10 cm³ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 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 H_2SO_4 n bouillant, filtré, lavé trois fois à l'eau bouillante. Remis filtre et charbon dans la capsule de platine, séché sur le bain-marie, puis chauffé au rouge clair jusqu'à combustion totale du charbon. Dissous la cendre blanche dans 10 cm³ H_2SO_4 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 PO_4^{3-} selon la méthode connue. Les résultats sont indiqués dans le tableau 14.

Tableau 14

Substance organique soumise à la combustion (5 g)	Adjonction de	Titration finale cm ³ 0,01 m	mg PO_4^{3-} trouvés	mg PO_4^{3-} théorique	Δ
glucose	2 cm ³ 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 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1 m	9,94	9,44	9,50	— 0,06
glucose	10 cm ³ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 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 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0,1 m	9,98	9,48	9,50	— 0,02
cellulose (masse filtrante)	10 cm ³ $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 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 cm ³ 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 disposons 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	Pesée initiale en g	Détermination complexométrique		Détermination colorimétrique	
		% PO ₄ ³⁻	Fluctuation des résultats en % de la valeur moyenne	% PO ₄ ³⁻	Fluctuation des résultats en % de la valeur moyenne
			%		%
Poudre d'œuf	1,486	2,43		2,46	
	2,450	2,42	0,4	2,23	10
Cacao	5,007	1,87		1,91	
	4,980	1,88	0,5	1,79	6
Fromage diététique «Alpina»	1,035	3,05		3,22	
	1,196	3,08	1	3,12	3
Extrait de viande	0,5023	9,34		9,52	
	0,4945	9,38	0,4	9,20	3,2
Farine p. nourrissons	4,161	0,582		0,570	
	4,930	0,583	0,2	0,601	5
Farine mi-blanche	4,982	0,501		0,565	
	5,605	0,509	1,6	0,575	2
Farine bise	5,090	0,859		0,950	
	5,101	0,844	1,8	0,920	3
Chicorée	5,035	0,922		0,935	
	3,043	0,945	2,5	0,910	2,7
Lait	27,46	0,275		0,262	
	18,49	0,268	2,6	0,270	3
Jus d'orange	43,09	0,0534		0,0535	
	37,16	0,0528	1,2	0,0506	6
Jus de citron	18,88	0,0356		0,041	
	30,37	0,0348	2,2	0,033	20
Vin rouge	50 cm ³	0,0353		0,032	
	50 cm ³	0,0350	0,9	0,037	14

avons effectué la détermination colorimétrique selon *Wuhrmann-Högl*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-Jungkunz</i> ⁶⁾	49 mg P ₂ O ₅ ‰
Aliment fortifiant «Nobsan»	10 g	selon <i>Hadorn-Jungkunz</i> ⁷⁾	85 mg P ₂ O ₅ ‰

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:

- 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).
- Il serait également admissible que la présence de silice favorisât la réduction du phosphate par le carbone selon le schéma:



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 littérature⁸⁾, 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.

Tableau 18

Combustion dans le four électrique			Combustion à l'aide du bec de <i>Bunsen</i> (tableau 16)	
Pesée initiale en g	% PO ₄ ³⁻	Fluctuation des résultats	% PO ₄ ³⁻	Fluctuation des résultats
4,518	0,862	0,6 %	0,858	1,8 %
4,847	0,857		0,844	

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 (NH_4OH n + NH_4Cl $0,1n$): 80 cm^3 NH_4OH conc.
+ 5 g NH_4Cl , diluer à 1 litre

Solution tampon de pH 10 (pour la titration préalable): 350 cm^3 NH_4OH conc.
+ 54 g NH_4Cl , diluer à 1 litre

Acide lactique concentré (environ 90 %)

Amino-éthanol à 5 %: diluer 5 cm^3 d'amino-éthanol à 100 cm^3

Rouge de méthyle: dissoudre 50 mg d'indicateur dans 75 cm^3 d'alcool et diluer à 100 cm^3 avec de l'eau

Phénolphtaléine: solution alcoolique à 1 %

Noir d'ériochrome 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.

$MgSO_4$ $0,01$ m : 2,465 g $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ 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 $MgSO_4$ au moyen d'un séchage à 450° C selon les indications de *Treadwell*⁵⁾; si a désigne le pourcentage de $MgSO_4$ trouvé, le poids S de sulfate de magnésium hydraté nécessaire à

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

KH_2PO_4 $0,01$ m (pour la précipitation induite): 1,361 g KH_2PO_4 par litre; pulvériser le produit et le sécher quelques heures à 105° 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 $MgSO_4$ $0,01$ m , à condition d'avoir préalablement déterminé la teneur réelle en $MgSO_4$ 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.

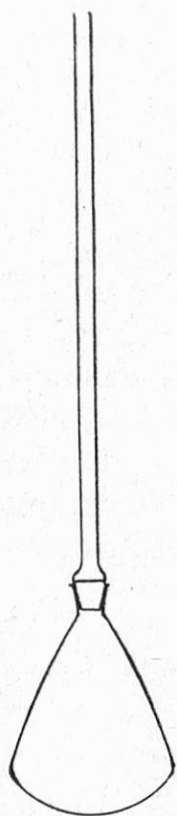


Fig. 2

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

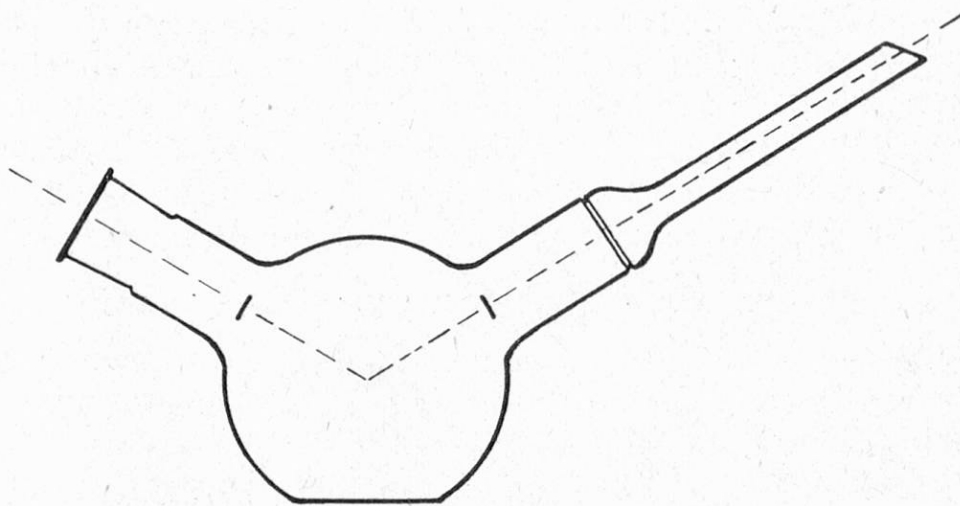


Fig. 3

*) 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 PO_4^{3-} . 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 cm^3
Cacao	2 — 3 g	Jus de fruit	25 cm^3
Chicorée	3 — 4 g	Vin	50 cm^3

2. Minéralisation

- Ajouter 10 cm^3 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 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 cm^3 H_2O , puis 20 cm^3 H_2SO_4 n, remuer avec un pistil de verre, faire passer le liquide à travers un petit filtre gravimétrique et recueillir le filtrat incolore dans un ballon d'acétylation de 150—200 cm^3 . Laver 3 fois avec 15—20 cm^3 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 cm^3 H_2SO_4 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 cm³ 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 forcément 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 recueillir 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 continue (le plus commodément 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 cm³ le volume de MgSO₄ 0,01 m consommé par le titrage en retour et b cm³ la valeur obtenue lors de l'essai à blanc (voir plus haut). Le volume x cm³ 0,01 m correspondant au phosphate est donné par:

$$x = b - y$$

1 cm³ 0,01 m équivaut à: 0,9498 mg PO₄³⁻
 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:

$$\% \text{ PO}_4^{3-} = \frac{0,2375 \cdot x}{A} \qquad \% \text{ P}_2\text{O}_5 = \frac{0,1775 \cdot x}{A} \qquad \% \text{ P} = \frac{0,0775 \cdot x}{A}$$

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-Vigier* 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-Högl*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 *Uigier*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 *Högl*¹⁾ ausgeführt.

Summary

Description of a semi-microdetermination of phosphoric acid, the latter being 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 various 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 *Högl*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. Uigier*, 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.