

EDMUND SZYSZKO

AMPEROMETRYCZNE OZNACZANIE FOSFORU W NIEKTÓRYCH ARTYKUŁACH ŻYWNOŚCIOWYCH

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku PZH

Opracowano szybką, dokładną, odtwarzalną i pozostawiającą trwałą dowód, metodę oznaczania fosforu naturalnego w niektórych artykułach żywnościowych. Ze względu na oszczędność miejsca pominięto opis roli fosforu w ustroju (1), a szerzej potraktowano zagadnienie fosforu w żywności.

Oznaczanie fosforu w różnych artykułach żywnościowych było i jest sprawą niezmiernie ważną, szczególnie w przypadku opracowania tablic wartości kalorycznych, potrzebnych dla racjonalnego odżywiania ludności. Oprócz fosforu naturalnego występującego w niektórych artykułach żywnościowych w dość znacznych ilościach, spotyka się również pewne ilości związków fosforowych dodane celowo do żywności jako środki wiążące i podnoszące wartości organoleptyczne względnie znajdujące się przypadkowo. Mam tu na myśli wielofosforany oraz niektóre sole fosforanowe znajdujące się w ogólnie stosowanych środkach czyszczących, jak również pewne insektycydy fosforoorganiczne. Naturalnie we wszystkich wymienionych przypadkach fosfor znajduje się w innych połączeniach chemicznych i nie zawsze tą samą metodą analityczną da się go wykryć i oznaczyć ilościowo.

OMÓWIENIE PIŚMIENICTWA

Stosowane dotychczas metody oznaczeń fosforu w artykułach żywnościowych podzielić można na dwie zasadnicze grupy: klasyczne i fizyko-chemiczne. Wśród metod analizy klasycznej największe zastosowanie posiada metoda Schmitza (2), za pomocą której określa się fosfor jako pirofosforan magnezowy i metoda Woya (3), w której strąca się fosfor pod postacią molibdenianu fosforo-molibdenowego, niestety jedna i druga wymagają kilkudziesięciu godzin czasu oraz większej ilości odczynników.

Z metod fizyko-chemicznych największe znaczenie praktyczne posiadają metody kolorymetryczne i amperometryczne. Jedną z najczęściej stosowanych jest metoda Scheelego (4), która polega na przeprowadzeniu fosforanów w fosforo-molibdeniany za pomocą roztworu molibdenianu amonu z kwasem siarkowym, a następnie redukcji fosforo-molibdenianu roztworem siarczanu jedno-metylo-p-aminofenolu z siarczynem i kwaśnym siarczynem sodu. Natężenie barwy powstającego błękitu fosforo-molibdenowego bada się następnie fotometrycznie. Me-

toda ta jest znacznie szybsza od wspomnianych poprzednio metod klasycznych. Ujemną jej stroną jest konieczność zużycia większej ilości cennych i trudno dostępnych odczynników.

Szukano więc lepszego rozwiązania na drodze polarograficznej. Ponieważ jednak fosfor nie redukuje się na kropkowej elektrodzie rtęciowej, dlatego polarograficzne oznaczanie jego możliwe jest tylko na drodze pośredniej.

Wypróbowano metody Uhla (5), Saikiny i Toropowej (6), Sterna (7), Chłopina, Rafałowicza i Priwałowej (8), wszędzie jednak napotymano na trudności czy to ze względu na czas trwania analizy, czy też na trudności w otrzymaniu odczynników.

Osobny rozdział w amperometrycznym oznaczaniu fosforanów stanowią metody z użyciem octanu uranylu (9—11).

Jednakże i metoda Neubergera (12), Kalvody i Zyki (13), Toropowej i Jakowlewy (14) i inne (15—17), nie odpowiadały założeniom niniejszej pracy.

Wobec powyższego rozpoczęto poszukiwania w kierunku znalezienia takiej reakcji, w której strącałby się cały fosfor w postaci nierozpuszczalnej względnie trudno rozpuszczalnej soli.

Jednocześnie chodziło o to, ażeby zastosować jedną z nowocześniejszych metod dających w efekcie szybkość oznaczenia i trwałą dowód wyniku. W rezultacie zdecydowano się na reakcję strącaniową fosforanów z octanem ołowiatym i oznaczanie amperometryczne ołowiu będącego w nadmiarze.

ODCZYNNIKI I APARATURA

Odczynniki: 0,03-m $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 10⁰/₀-owy roztwór NaOH, 50⁰/₀-owy roztwór CH_3COOH , 1⁰/₀-owy roztwór tylozy, stęż. HNO_3 chem. czysty, woda podwójnie destylowana, butla z azotem zapatrzona w reduktor.

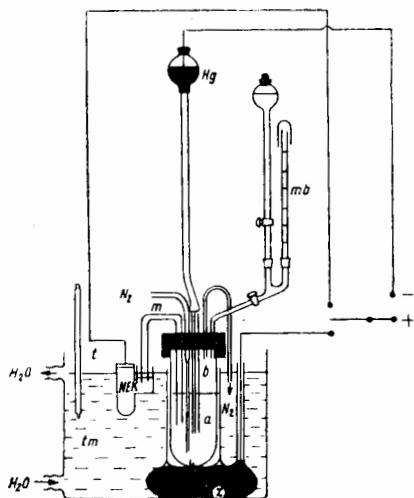
Octan ołowiaty sprawdzano na czystość i zawartość metodami opisanymi w FP III i Suplemencie II do FP III, 1959 r. 10⁰/₀-owy NaOH i 50⁰/₀-owy CH_3COOH sprawdzano na czystość metodami zawartymi w FP III. 1⁰/₀-owy roztwór tylozy sprawdzano na obecność Ca i chlorków. Z wyjątkiem octanu ołowiatego, pozostałe odczynniki sprawdzano polarograficznie na zawartość ołowiu. Azot wprowadzany był do naczynka polarograficznego po przejściu przez płuczki: 1) z roztworem pirogalolu w ługu potasowym (5 g pirogalolu i 25 g KOH w 100 ml wody), 2) 0,1⁰/₀-owym roztworem nadmanganianu potasu i 3) wody redestylowanej.

Aparatura: polarograf duński firmy Radiometer PO 3k, pehametr duński firmy Radiometer pH-Meter 21, ultratermostat niemiecki Höpplera typ N, trzy akumulatory po 2 V, zegar alarmowy.

Zestaw do miareczkowania amperometrycznego przedstawia ryc. 1.

Naczynko polarograficzne o pojemności 20 ml, z roztworem fosforanów przeznaczonych do miareczkowania (a) umieszczone jest w pod-

stawce szklanej wypełnionej rtęcią (z). Drut platynowy wtopiony w dno naczynka polarograficznego łączy roztwór badany z rtęcią w podstawie. Z prawej strony podstawki wystaje rurka szklana, przez którą przechodzi drut łączący ją z zaciskiem „anoda” polarografu. Naczynko polarograficzne zamknięte jest korkiem gumowym, przez środek którego przechodzi do roztworu badanego kapilara (b), połączona rurką plastikową ze zbiornikiem rtęci, od którego biegnie przewód miedziany do zacisku „katoda” polarografu.



Ryc. 1

- a — naczynko polarograficzne z roztworem badanym
- b — kapilara (rtęciowa elektroda kropłowa)
- m — mostek elektrolityczny
- mb — mikrobiureta z 0,03-m Pb (CH₃COO)₂ · 3H₂O
- NEK — nasycona elektroda kalomelowa
- t — termometr
- tm — termostat
- z — podstawka do naczynka polarograficznego.

Elektroda kropłowa posiadała następującą charakterystykę: $m = 2,8 \text{ mg sek}^{-1}$, $t = 3,6 \text{ sek}$, przy czym t oznaczono w roztworze podstawowym (1,5 ml 50% -owego CH₃COOH, odpowiednia ilość 10% -owego NaOH do uzyskania pH 6 i woda redestylowana do 100 ml) przy „0” skali potencjometru stałego i „1,0” skali potencjometru ślizgowego, do którego przyłożono SEM równą 2 V i $h = 42 \text{ cm}$.

Z lewej strony kapilary przechodzi przez korek mostek elektrolityczny (m) wykonany ze zgiętej dwukrotnie rurki szklanej wypełnionej nasyconym roztworem KNO₃ i 3% -owym roztworem agaru. Łączy on roztwór badany z nasyconą elektrodą kalomelową (NEK), od której biegnie przewód miedziany do zacisku „anoda” polarografu. Pomiędzy mostkiem elektrolitycznym a kapilarną przechodzi do wnętrza naczynka polarograficznego rurka szklana z azotem.

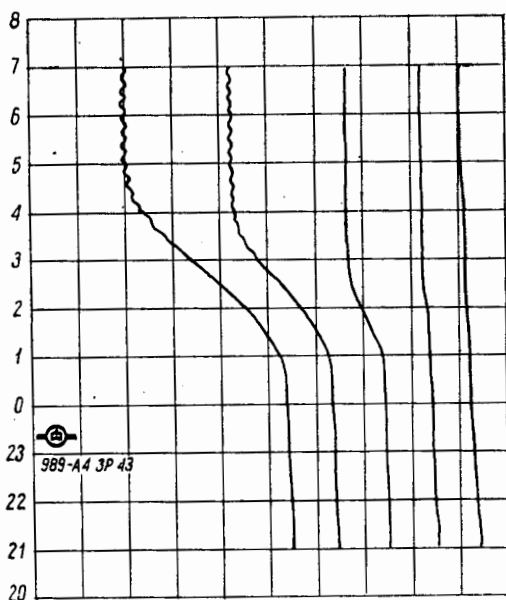
Z prawej strony kapilary znajduje się wylot N₂, w postaci cienkiej rurki gumowej zanurzonej w wodzie termostatu (tm), oraz wylot mikrobiurety automatycznej, odmierzającej roztwór 0,03-m Pb (CH₃COO)₂ · 3H₂O z dokładnością 0,01 ml.

Podstawka z naczynkiem polarograficznym i nasycona elektroda kalomelowa zanurzone są w wodzie termostatu o stałej temperaturze 18° z dokładnością $\pm 0,2^{\circ}$. Pomiar temperatury kontrolowany jest zanurzonym w wodzie termometrem (t).

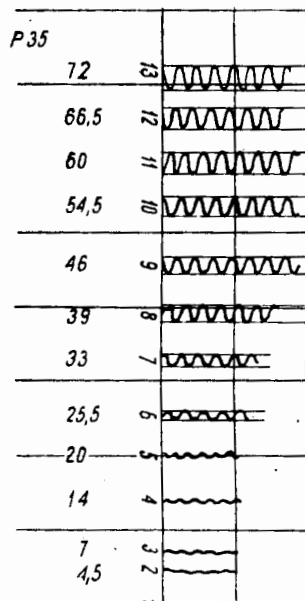
Przewody gumowe łączą termostat (tm) z ultratermostatem.

OPIS METODYKI

Próbkę artykułu żywnościowego w ilości od 5—20 g, zważoną w tyglu porcelanowym, suszono w temp. 105° do stałego ciężaru, celem oznaczenia wilgoci. Następnie zwęglano ją nad palnikiem, po czym spiecalano w piecu muflowym w temperaturze 550°, aż do utrzymania jasnego popiołu o stałym ciężarze. Po oznaczeniu ilości popiołu, zawartość w tyglu rozpuszczano w stężonym HNO₃, celem przeprowadzenia meta- i pirofosforanów w ortofosforany, po czym odparowywano z wodą resztę niepotrzebnego kwasu, a pozostałość rozpuszczano w 1,5 ml 50%owego CH₃COOH i przenoszono ilościowo do kolbki miarowej na 100 ml, popłukując kilkakrotnie tygiel wodą redestylowaną. Do roztworu w kolbce dodawano 1 ml 1%owego roztworu tylozy, po czym tyle 10%owego roztworu NaOH, aż osiągnięto pH 6 i dopiero wówczas dopełniano wodą redestylowaną do kreski.



Ryc. 2

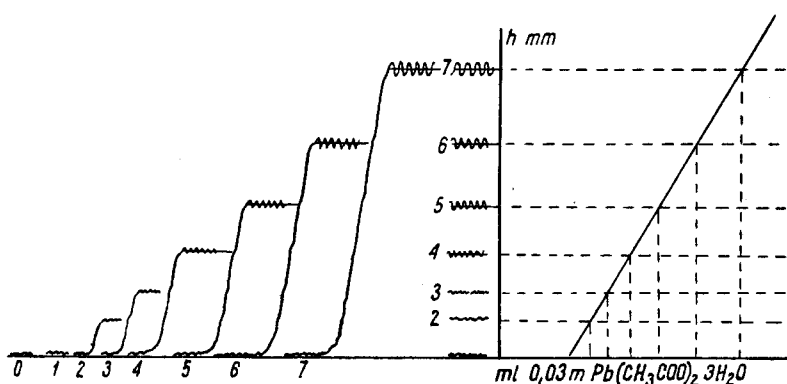


Ryc. 3

10 ml tego roztworu przenoszono do naczynka polarograficznego i przepuszczano przez niego strumień azotu w ciągu 10 minut celem usunięcia tlenu. Po tym wykonywano oznaczenia kontrolne, stwierdzające brak ołowiu w roztworze oraz innych substancji polarograficznie czynnych. Dopiero wówczas rozpoczynano właściwe miareczkowanie, dodając do roztworu badanego po 0,05 lub 0,1 ml (w zależności od stężenia fosforanów) 0,03-m Pb (CH₃COO)₂ · 3H₂O, przestrzegając starannego mieszania roztworu analizowanego strumieniem azotu w ciągu 1 minuty. Po dwuminutowej przerwie dokonywano oznaczeń, przy czym nie rejestrowano już całej krzywej polarograficznej (ryc. 2) ołowiu ale obserwowano, jak w czasie miareczkowania zmieniał się prąd dyfuzyjny płynący między kroplową elektrodą rtęciową a elektrodą porównawczą, którą była nasyconą elektrodą kalomelowa, przy stałej SEM równej 1,0 V (ryc. 3).

W zależności od stężenia fosforanów w roztworze analizowanym stosowano czułość od $S = \frac{1}{50}$ do $S = \frac{1}{500}$.

Znalezione wysokości fal polarograficznych ołowiu (h w mm), po uwzględnieniu poprawki na rozcieńczenie wg *Stroubla* (18)*), służyły do oznaczania na osi współrzędnych $h = f$ (ml), punktu równoważnikowego (P.R.) określającego ilość mililitrów octanu ołowianego zużytego na związanie fosforanów w fosforan ołowianowy — $Pb_3(PO_4)_2$ ryc. 4.



Ryc. 4.

1 ml 0,03-m $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ równoważny jest 0,0006196 g P co wynika z następującego równania: $3Pb(CH_3COO)_2 + 2Na_2HPO_4 = Pb_3(PO_4)_2 + 2CH_3COOH + 4CH_3COONa$.

Potencjał półfali ołowiu w wyżej podanych warunkach oznaczania, w stosunku do nasyconej elektrody kalomelowej wynosił — 0,59 V. Podany w metodzie stosunek roztworu tylozy do roztworu badanego dawał najlepsze ukształtowanie fali polarograficznej, nie tłumiąc jej, a znosząc jednocześnie maksimum i nie wywołując zbyt silnego powolnego podniesienia się podczas przepuszczania azotu przez roztwór analizowany.

BADANIA NAD WPŁYWEM pH, JONÓW TOWARZYSZĄCYCH, TEMPERATURY I STĘŻENIA ROZTWORU NA WYNIK OZNACZANEGO FOSFORU

Właściwe stężenie jonów wodorowych otrzymywano za pomocą dodawania odpowiednich ilości 10%-owego roztworu NaOH. pH sprawdzano za pomocą pehametru.

Przeprowadzone próby w innym zakresie pH wykazały, że otrzymane fale polarograficzne były łatwe do zmierzenia, ale punkt równoważnikowy przesunął się w zależności od tego, czy pH było większe lub mniejsze od 6. Tłumaczy się to w pierwszym przypadku tworzeniem się ołowinów, a w drugim rozpuszczaniem się $Pb_3(PO_4)_2$. Dobór właści-

*) Wychylenie galwanometru mnoży się przez stosunek $\frac{V+A}{V}$, gdzie: V — jest początkową objętością roztworu, A — objętością dodawanego octanu ołowianego.

ciwego pH jest, jak z tego widać, istotnym czynnikiem wpływającym na wielkość błędu metody.

Osobne badania dotyczyły ustalenia wpływu niektórych kationów i anionów na wynik oznaczanego fosforu. Wiadomo, że największy wpływ, w tym przypadku mogą mieć kationy: wapnia, magnezu, potasu i żelaza, a z anionów: siarczany i chlorki.

Co do kationów stwierdzono na drodze doświadczalnej, że wapń w środowisku o pH przyjętym w metodzie, wpływa na wynik oznaczania fosforu, przy czym wielkość błędu zależy od stężenia Ca w próbce.

Jak wykazały dalsze badania polarograficzne oraz nasze poprzednie badania nad oznaczaniem wapnia w grochu za pomocą fotometru płomieniowego (19) istotną rzeczą jest odpowiedni ilościowy stosunek wzajemny tych pierwiastków. Okazuje się, że w przypadku kiedy stosunek Ca: P = 1:2, błąd w oznaczeniu polarograficznym fosforu nie przekracza 1%. Jeżeli stosunek ten ulegnie dalszej zmianie na korzyść fosforu to błąd oznaczenia spadnie poniżej 1%. Ponieważ w mąkach i kaszach, przeciętnie biorąc stosunek Ca: P wynosi od 1:2 do 1:7 (20), a nawet jak 1:9 (21), zatem obecność wapnia w niewielkim stopniu wpłynie na zmianę wyniku określającego zawartość fosforu. To samo dotyczy konserw mięsnych, gdzie stosunek Ca: P = 1:20 (22).

Znacznie gorzej przedstawiać się będzie sprawa oznaczania fosforu w tych artykułach, w których stosunek Ca do P jest odwrotny. Mam tu na myśli przede wszystkim jarczyny, jak: boćwinę (2,5:1), fasolkę (1:1), kapustę włoską (2:1), marchew (1:1), pietruszkę (2:1) i inne. W przypadku oznaczania fosforu w tych artykułach należy stosować już oddzielanie wapnia na drodze chemicznej, gdyż w przeciwnym razie błąd oznaczania sięgałby nawet 10%.

Wpływ jonów magnezowych na wielkość wyniku oznaczanego fosforu, w środowisku o tym samym, co wyżej, stężeniu jonów wodorowych, daje się również zauważyć.

Przy stosunku wzajemnym Mg: P = 30:1 błąd osiąga wielkość 2,5 — 3%. Naturalnie, ani tkanka roślinna, ani zwierzęca, takiego stosunku ilościowego tych pierwiastków nie posiada. Przeciwnie, ten stosunek jest bardziej korzystny dla P i wynosi np. dla zbóż 1:2,4 (20), a zatem wpływ magnezu jest w tym przypadku nieistotny.

Jony żelaza, sodu i potasu w tym układzie nie wywierają, praktycznie biorąc, żadnego wpływu na wynik oznaczanego fosforu.

Inaczej rzecz przedstawia się z niektórymi anionami, a szczególnie SO_4^{2-} i Cl^- , które np. w popiele zbóż występują w ilościach większych niż kationy omówione poprzednio (23).

Według Kozminy i Kretowicza stosunek Cl: P w ziarnach zbóż wynosi od 1:12 do 1:24 (20). Przeprowadzone przeze mnie badania polarograficzne wykazały, że dopiero wówczas obserwuje się wpływ Cl^- na wynik fosforu, oznaczanego w próbce, kiedy ich wzajemny stosunek wyniesie przynajmniej Cl: P = 1:4.

Jest to zrozumiałe, gdyż podczas miareczkowania badanego roztworu, część Pb $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ wchodzi w reakcję z chlorkami i tworzy się słabo rozpuszczalny PbCl_2 .

W artykułach żywnościowych pochodzenia zwierzęcego stosunek Cl: P jest podobny, jak w ziarnach zbóż, aczkolwiek wiadomo, że bezwzględne ilości tych pierwiastków są większe.

Siarczany podwyższają wynik fosforu w znacznie mniejszym stopniu aniżeli chlorki, a tworzący się w reakcji miareczkowania $PbSO_4$ jest mniej rozpuszczalny niż $PbCl_2$.

Badania własne wskazują, że wyraźny wpływ siarczanów na wynik oznaczania fosforu obserwowuje się wówczas, kiedy stosunek ilościowy S:P wyniesie co najmniej 1:5 (błąd 1—2%).

Według wymienionych poprzednio autorów: *Kozminy* i *Kretowicza* (20) w ziarnach zbóż stosunek ten wynosi od 1:18 do 1:60. Dla artykułów pochodzenia zwierzęcego stosunek ten jest jeszcze bardziej korzystny dla fosforu niż w ziarnie. Należy dodać, że siarczany w mięsie występują w ilościach śladowych, a jeżeli je potem wykrywamy w popiele to dlatego, że utworzyły się wtórnie, przy udziale siarki występującej w ciałach białkowych (23). Niemniej ilości te są małe, a stosunek S:P nie przekracza 1:70.

Inne aniony, jak borany, jodki, czy bromki w stężeniach, w jakich występują w tkankach roślinnych lub zwierzęcych, nie odgrywają w tym przypadku żadnej roli.

Celem zorientowania się w jakim stopniu wszystkie jony, zarówno kationy, jak i aniony, występujące w materiale analizowanym, wpływają na wynik oznaczania fosforu — przeprowadzono doświadczenie (Dośw. I) polegające na oznaczeniu fosforu w mące na drodze amperometrycznej i ponownym oznaczeniu fosforu w tej samej mące po uprzednim dodaniu do niej roztworu fosforanu dwusodowego o wiadomym stężeniu (tabela 1).

Tabela I

Amperometryczne oznaczanie fosforu w mące bez dodatku i z dodatkiem określonej ilości $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$

Nr próbki	Ilość P w próbce mąki w mg	Sumaryczna ilość P w próbce mąki do której dodano $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ w mg	Znaleziona ilość P w pr. mąki do której dodano $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ w mg	Różnica między wartościami pod. w rubr. 3 i 4
1	2	3	4	5
1	0,3296	3,4550	3,4940	+ 0,039
2	0,3296	3,4550	3,5010	+ 0,046
3	0,3296	3,4550	3,5190	+ 0,063
4	0,3296	3,4550	3,4760	+ 0,021

Uzupełnieniem tego doświadczenia było inne, (Dośw. II) polegające na zbadaniu różnicy pomiędzy ilością fosforu dodaną, a wykrytą w roztworze o pH 6, gdzie oprócz jonów fosforanowych znajdowały się tylko jony CH_3COO^- oraz tyloza 1%-owa (tabela II).

Co do wpływu temperatury na wynik oznaczania fosforu zauważono, iż stosowanie ultratermostatu dla utrzymania stałego poziomu temperatury jest konieczne. Zmiany w zakresie 2—3° wpływają już na wynik

oznaczenia, dając błąd dochodzący do 0,5%. Wiąże się to zapewne z warunkami strącania $Pb_3(PO_4)_2$, jak również wpływem temperatury na jego rozpuszczalność.

Tabela II

Amperometryczne oznaczanie fosforu w roztworze $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ za pomocą $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$

Lp	Ilość P w próbce w mg	Znaleziona ilość P w próbce w mg	Różnica
1	6,196	6,2889	+ 0,0929
2	6,196	6,2579	+ 0,0619
3	6,196	6,2269	+ 0,0309
4	6,196	6,0721	- 0,1239
5	6,196	6,1031	- 0,0929
6	6,196	6,1031	- 0,0929
7	6,196	6,1651	- 0,0309
8	6,196	6,1651	- 0,0309
9	6,196	6,2734	+ 0,0774
10	6,196	6,196	0,0000

OMÓWIENIE WYNIKÓW I OCENA STATYSTYCZNA

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzić można, że błąd oznaczenia zależy od substancji towarzyszących w materiale analizowanym i od stężenia samego fosforu.

W artykułach żywnościowych, gdzie fosfor występuje wraz z innymi substancjami, w stężeniu odpowiadającym 0,02-m $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ błąd oznaczenia wynosił 0,25% (Dośw. I). W doświadczeniu drugim, w którym obok fosforanów znajdował się tylko octan sodowy i tyloza, dla tego samego stężenia $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ błąd wynosił 0,39%. Różnica błędów oznaczeń w pierwszym i drugim doświadczeniu świadczy o wpływie substancji towarzyszących na wynik oznaczenia fosforu.

Ocena statystyczna wyników otrzymanych w dwóch ostatnich doświadczeniach ujęta jest tabelą III.

Błąd standardowy wyrażony w procentach w stosunku do średniej arytmetycznej, w pierwszym przypadku wynosi 0,25% a w drugim 0,39%, oczywiście dla tych stężeń $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, które odpowiadają rzędowi stężeń fosforu w artykułach żywnościowych. Wyniki te świadczą o dużej precyzji pomiaru.

Badania statystyczne nad błędem systematycznym metody wykazały, że stosunek różnicy średniej arytmetycznej ilości użytej i średniej arytmetycznej szeregu wartości znalezionych do wartości błędu standardowego, w doświadczeniu drugim z czystymi fosforanami, wynosi 0,45. Metoda obarczona jest wtedy tylko błędem systematycznym, jeżeli ten iloraz równa się 3 lub jest > 3 . Dla doświadczenia pierwszego (tab. I) iloraz ten wynosi 4,8, a więc przy oznaczaniu fosforu dodanego do mąki mamy wyniki wyższe o 1,2% od rzeczywistej wartości, a zatem należy wprowadzić w tym przypadku współczynnik korekcyjny wynoszący:

$$\frac{100}{101,2} = 0,98$$

Tabela III
Statystyczna ocena wyników dwóch doświadczeń

Charakterystyka	Doświadczenie I	Doświadczenie II
	Amperometryczne miareczkowanie fosforu w mące z dodatkiem $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ octanem ołowiowym (tabela I)	Amperometryczne miareczkowanie $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ octanem ołowiowym (tabela II)
Średnia arytmetyczna \bar{x}	3,4975	6,1851
Suma kwadratów odchyień od średniej arytmetycznej $\Sigma (x - \bar{x})^2$	0,000949	0,05275
Stopnie swobody $n - 1$	3	9
Standartowe odchylenie (średnie odchyl. od średniej aryt.) $S = \sqrt{\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$	0,0177	0,0765
Błąd standartowy (średni błąd średniej aryt.) $S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\Sigma (x - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$	0,00885	0,0242
Stosunek średniego błędu średniej aryt. do średniej aryt. w procentach $\frac{S_{\bar{x}} \cdot 100\%}{\bar{x}}$	0,25%	0,39%

WNIOSKI KOŃCOWE

1. Opracowana metoda amperometrycznego miareczkowania pozwala określić zawartość fosforu w artykułach żywnościowych z dokładnością do 0,39% i precyzją pomiaru wyrażoną wielkością błędu standartowego $S_{\bar{x}} = 0,024$.

2. Reakcja strącania $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, w warunkach tej metody zachodzi natychmiast i całkowicie, więc szybkość oznaczenia jest duża.

3. Warunki oznaczania fosforu uwzględniają stosunek tego pierwiastka do poszczególnych kationów i anionów występujących w tkankach roślinnych i zwierzęcych. Stwierdzono, że jedynie wapń może zmienić praktycznie wynik oznaczania fosforu, ale tylko wówczas, kiedy wystę-

puje w niektórych artykułach żywnościowych w ilościach kilkakrotnie lub kilkanaście razy większych niż fosfor. W takich przypadkach należy stosować oddzielenie wapnia na drodze chemicznej.

4. Stosowane do miareczkowania: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaOH , CH_3COOH jak również tyloza, nie są odczynnikami deficytowymi, a poza tym stężenie i ilości ich są bardzo małe.

Sądzę, że w ten sposób spełnione zostały założenia tej pracy.

Э. Ш и ш к о

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА В НЕКОТОРЫХ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Содержание

Автор задался целью разработать быстрый, точный и оставляющий прочный аргумент метод обозначения естественного фосфора в пищевых продуктах.

Испытываемую субстанцию после обугливания в муфельной печи растворяют в концентрированной азотной кислоте и после выпаривания с водой остаток растворяют в 50%-ой уксусной кислоте и раствор, количественно, переносят в колбу на 100 мл. Теперь добавляют 1 мл 1%-ой тилозы, соответствующее количество 10%-ой гидроокиси натрия для получения pH-6 раствора и дополняют водой до метки. 10 мл этого раствора переносят в полярографический сосуд, в продолжении 10 минут пропускают азот, деляют контрольной обмер, после чего титруют 0,03-м $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ записывая каждый раз отклонения гальванометра.

Кривая зависимости высоты волны Pb от количества мл добавленного уксуснокислого свинца, $h = f$ (мл) определяют эквивалентную точку.

Дальнейшие исследования показали что над влиянием сопровождающих ионов — на результат обозначения фосфора может иметь только кальций. Статистические исчисления показали, что метод при концентрации 50 мг%P может иметь ошибку выражающуюся 0,39%.

E. Szyszko

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN FOODS

Summary

The idea was to find a quick and accurate method for phosphorus determination in food. The food sample was ashed, the ash was dissolved in nitric acid, evaporated to dryness and redissolved in 50% acetic acid. Next, after the transfer to volumetric flask for 100 ccm, 10 ccm of tylose and sodium hydroxide 10% solution to bring pH up to 6 were added, and the volume made up to 100 with water. 10 ccm of the solution was transferred into polarographic cell and nitrogen gass was passed during 10 minutes. Blank reading was done and followed by titration with 0,03 M $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ with recording the galvanometer readings. These were compared with the curve for the dependence of the hight of Pb wave and the amount of Pb acetate added — to find the equilibrium point.

No other ions but Ca interfere with Pb determination. The method has the standard error of 0.4% on the level of 50 mg% of P.

PIŚMIENNICTWO

1. *Supniewski J.*: Farmakologia, 892, Warszawa 1959. — 2. *Schmitz B.*: Zeitschr. analyt. Chemie, 45, 512, 1906. — 3. *Woy R.*: Chem. Zeitg., 21, 442, 469, 1897. — 4. *Scheele K. C.*: Zeitsch. analyt. Chemie, 105, 256, 1936. — 5. *Uhl F. A.*: Zeitschr. analyt. Chemie, 110, 102, 1937. — 6. *Saikina M. K., Toropowa B. F.*: Analytical Chemistry, 1889, 1954. — 7. *Stern A.*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 74, 1942. — 8. *Chłopin N. J., Rafałowicz N. A., Priwałowa K. P.*: Zawod. Lab., 11, 1305, 1949. — 9. *Boos R. N., Conn J. B.*: Anal. Chem. 23, 674, 1951. — 10. *Debney W.*: J. Exp. Botany, 3, 47, 1952.

11. *Kolthoff I. M., Cohn G.*: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 14, 412, 1942. — 12. *Neuberger A.*: Z. anal. Chem., 116, 1, 1939. — 13. *Kalvoda R., Zyka J.*: Českoslov. Farm., 1, 98, 1952. — 14. *Toropowa B. F., Jakowlewa G. S.*: Ž. Anal. Chimii, 5—6, 270, 1946. — 15. *Chłopin N. J.*: Trudy Kom. anal. chim. Akad. N. SSSR. Otdel. chim. nauk, 4 (VII), 75, 1952. — 16. *Johnson E. I., Polhin D. A.*: Analyst, V, 364, 1955. — 17. *Campbell A.*: J. Amer. Chem. Soc., 69, 109, 1947. — 18. *Stroubl R.*: Collection Czechoslov. Chem. Commun., 10, 475, 1938. — 19. *Szyszko E., Chojnicka B., Karkocha I.*: Roczniki PZH, 5, 1960. — 20. *Kozmina H. A., Kretowicz B. L.*: Biochimija ziarna, 141, Zagotiz. 1951.

21. *Markuze Z., Szachowska M.*: Roczniki PZH, I, 1954. — 22. *Koprowska-Rudowska J.*: Tablice wartości odżywczych prod. spożywczych, PZWL, Warszawa 1954. — 23. *Krauze S.*: Artykuły żywności i przedm. użytku, II, 132, Warszawa 1947.