

EDMUND SZYSZKO

## POTENCJOMETRYCZNE OZNACZANIE ROZPUSZCZALNOŚCI FOSFORANU OŁOWIAWEGO

Z Zakładu Badania Żywności i Przedmiotów Użytku PZH

*Wykazano, że wielkość błędu wynikającego z rozpuszczania się fosforanu ołowiawego nie przekracza 0,1% i stanowi czwartą część błędu opracowanej metody*

Celem niniejszej pracy było ustalenie stopnia rozpuszczalności fosforanu ołowiawego, który powstaje podczas amperometrycznego miareczkowania fosforanów octanem ołowiawym, a przez to zorientowanie się jaki błąd wynika z tej przyczyny, w ogólnym błędzie metody amperometrycznego oznaczania fosforu w artykułach żywnościowych (1).

Roztwór przeznaczony do miareczkowania amperometrycznego przygotowuje się w ten sposób, że próbkę substancji badanej, po spopieleniu, rozpuszcza się w stężonym kwasie azotowym, a następnie odparowuje z wodą do sucha. Pozostałość rozpuszcza się z kolei w 1,5 ml 50%owego kwasu octowego i przenosi do kolbki miarowej na 100 ml. Po tym do kolbki wlewa się 1 ml 1%owego roztworu tylozy i taką ilość 10%owego roztworu ługu sodowego, aż uzyska się roztwór o pH 6. Po uzupełnieniu kolbki wodą destylowaną do kreski, otrzymuje się roztwór przygotowany do miareczkowania. 10 ml tego roztworu przenosi się do naczynka polarograficznego, przepuszcza przez roztwór strumień azotu w ciągu 10 minut, celem wyparcia tlenu i oznacza polarograficznie. Po wykonaniu oznaczenia kontrolnego, dodaje się z mikrobiurety, wmontowanej do naczynka polarograficznego, początkowo po 1 ml, a następnie po 0,05 ml 0,03-m  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  i po wymieszaniu strumieniem azotu, wykonuje pomiar amperometryczny.

Zachowując, podane wyżej, warunki amperometrycznego miareczkowania, postanowiono określić stopień rozpuszczalności osadu fosforanu ołowiawego.

Jedną z metod oznaczania, rozpuszczalności mało rozpuszczalnych soli, jest metoda pomiaru siły elektromotorycznej (SEM) ogniwi stężeniowych (2 i 3).

Ogólna postać wzoru na obliczanie siły elektromotorycznej (E) wg Nernstu jest następująca:

$$E = \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}$$

Jeżeli  $C_1 < C_2$  wówczas prąd wewnątrz ogniwa skierowany jest od elektrody w roztworze rozcieńczonym do elektrody znajdującej się w roztworze stężonym i odwrotnie w układzie zewnętrznym, zatem:

$C_1$  jest stężeniem jonów przy katodzie,

$C_2$  jest stężeniem jonów przy anodzie,

$n$  — wartościowość jonów biorących udział w reakcji.  
 Ścisłej rzecz biorąc, należałoby zamiast stężeń wstawić do wzoru aktywności jonów,  $a_1$  i  $a_2$ , ale dla uproszczenia sprawy można to pominąć, tym bardziej, że stężenia roztworów, z jakimi będziemy mieli do czynienia, są stosunkowo małe i błąd z tego tytułu będzie niewielki.

Wzór ten pozwala obliczyć wartość  $C_1$ , przy znanej wartości  $C_2$ , skoro siła elektromotoryczna  $E$  jest zmierzona bezpośrednio:

$$\lg \frac{C_2}{C_1} = \frac{n E}{0,058} \quad \text{skąd} \quad \frac{C_2}{C_1} = 10 \frac{n E}{0,058}$$

$$C_1 = C_2 \cdot 10 - \frac{n E}{0,058}$$

W ten sposób obliczone, na przykład stężenie jonów fosforanowych w roztworze jego soli, stykającym się z osadem fosforanu ołowiawego, pozwoli również obliczyć stężenie jonów ołowiawych i odwrotnie; naturalnie wówczas tylko, kiedy w roztworze nie ma nadmiaru tych jonów powstałych z nadmiaru użytego do strącania odczynnika.

Odczynniki:

2-m  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

0,03-m  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-owy roztwór  $\text{NaOH}$

50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-owy roztwór  $\text{CH}_3\text{COOH}$

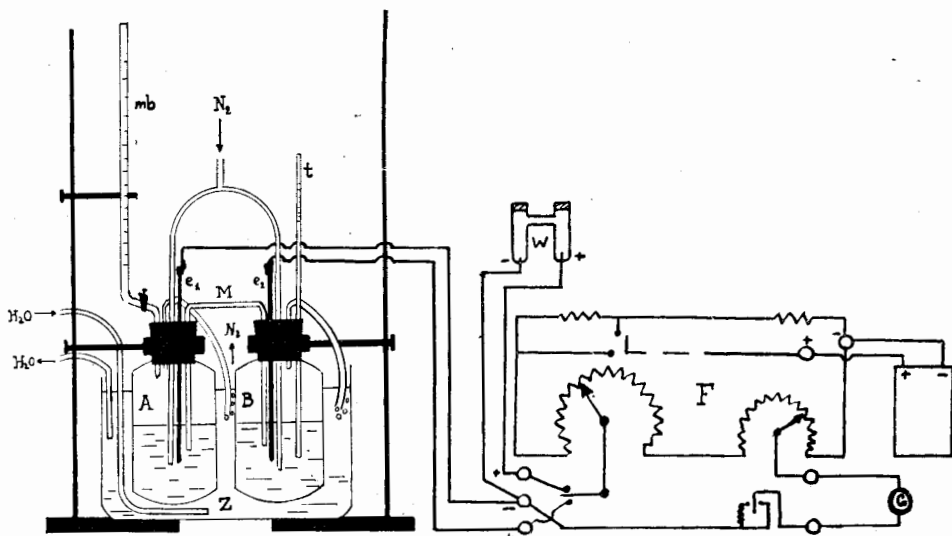
1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-owy roztwór tylozy

woda podwójnie destylowana

azot

Fosforan dwusodowy i octan ołowiawy sprawdzono na czystość metodami wg FP III. Pozostałe odczynniki chemicznie czyste sprawdzono polarograficznie na zawartość ołowiu.

Aparatura: pehametr duński: Radiometer pH Meter 21; potencjometr amerykański: Typ S Potentiometer Manufactured by Fisher Scientific Co Pittsburgh PA USA; ultratermostat niemiecki: Höpplera Typ N; oraz zestaw wg ryc. 1.



Ryc. 1. Zestaw do miareczkowania potencjometrycznego

## OPIS DOŚWIADCZENIA

Ogniwa stężeniowe przygotowywano w sposób następujący (ryc. 1): do dwóch naczyń ze szkła pyreksowego, o pojemności 200 ml, wlewano każdorazowo po 50 ml roztworu  $0,03\text{-m Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Naczynia te oznaczano literami A i B, po czym zamykano korkami parafinowanymi i łączono mostkiem elektrolitycznym (M), wykonanym z nasyconego roztworu  $\text{KNO}_3$  z dodatkiem 3% agaru. Przez korki wprowadzano do roztworów elektrody ołowiane ( $e_1$ ,  $e_2$ ), wykonane z rurek pyreksowych wypełnionych ołowiem chemicznie czystym, do którego wtapiane były druty platynowe. Bezpośrednio przed włożeniem do roztworów octanu ołowiawego, końce tych elektrod ścierane były drobnym papierem szklanym i opłukiwane wodą destylowaną. W ten sposób w jednym i drugim naczyniu były te same elektrody pierwszego rodzaju, odwracalne w stosunku do kationu  $\text{Pb}^{2+}$ .

Z kolei przez obydwie korki wpuszczano do środka naczyń po dwie cienkie rurki szklane, którymi wprowadzono do roztworów strumień azotu i usuwano z naczyń tlen. Poza tym przez korek naczynia A przechodziło zakończenie mikrobiurety (mb) z roztworem fosforanu dwusodowego, a przez korek naczynia B wsunięty był, aż do roztworu octanu ołowiawego, termometr (t). Cały zestaw zanurzono do 4/5 wysokości naczyń w zbiorniku (Z) z wodą, połączoną węzami gumowymi z ultratermostatem. Zmiany siły elektromotorycznej (SEM) badano z dokładnością 1 mV za pomocą potencjometru Fishera (F) z galvanometrem lusterkowym (G) o czułości  $10^{-8}$  A/m/mm. Każda seria pomiarów poprzedzona była cechowaniem potencjometru za pomocą normalnego ogniwa Westona (W).

Doświadczenie rozpoczynano od momentu ustalenia się temperatury roztworu w naczyniu B, na poziomie równym  $18^\circ$ . Następnie usuwano z roztworów powietrze przepuszczając przez 10 minut strumień azotu, po czym dopiero wykonywano pierwszy pomiar kontrolny siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa. Brak jej dowodził, że potencjały elektrod były jednakowe, a zatem cały układ przygotowany był do pomiarów w sposób prawidłowy.

Celem pierwszego doświadczenia (I) było znalezienie SEM ogniwa w momencie, kiedy do naczynia A doda się równoważną ilość roztworu  $0,2\text{-m Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  o pH 6,3.

Miareczkowanie rozpoczynano od dodawania początkowo po 1 ml roztworu fosforanu dwusodowego do naczynia A, a następnie, w pobliżu punktu równoważnego, po 0,05 ml. Po każdej porcji dodanego fosforanu mieszano silnie roztwór strumieniem azotu w ciągu 2 minut i bezpośrednio po tym wykonywano pomiar SEM. Doświadczenie pierwsze powtarzano dziesięciokrotnie, a otrzymane wyniki, po wprowadzeniu poprawki na rozcieńczenie podane są w tabeli I\*.

Celem drugiego doświadczenia (II) było również znalezienie SEM ogniwa w momencie, kiedy do naczynia A zawierającego 50 ml roztworu  $0,03\text{ m Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dodano równoważną ilość roztworu  $0,2\text{-m Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , przygotowanego w sposób określony metodą amperometrycznego miareczkowania fosforanów octanem ołowiywym (1). Roztwór ten przygotowano w sposób następujący: do kolbki

\* Tabele I i II znajdują się do wglądu w dokumentacji Biblioteki PZWL, Warszawa, Chocimska 22.

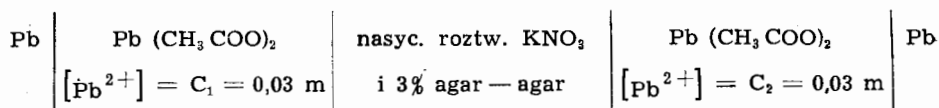
miarowej na 100 ml wiano 10 ml 2-m  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  a następnie dodano 1,5 ml 50%owego roztworu  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 1 ml 1%owego roztworu tylozy oraz taką ilość 10%owego  $\text{NaOH}$ , aż uzyskano końcowe pH 6. Po uzupełnieniu kolbki wodą destylowaną do kreski i dokładnym wymieszaniu, roztworem tym napełniano mikrobiurę na 10 ml, której koniec wpuszczony był poprzez korek do naczynia A.

Dalszy ciąg postępowania był taki sam, jak w doświadczeniu I. Otrzymane wyniki z dziesięciu pomiarów, po wprowadzeniu poprawki na rozcieńczenie, przedstawione są w tabeli II.\*

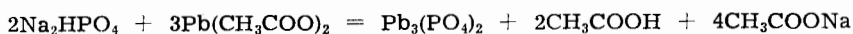
#### OMÓWIENIE DOŚWIADCZEŃ I WYNIKÓW

Zastosowanie elektrod ołowianych zanurzonych w octanie ołowianym podyktowane było trudnościami technicznymi w wykonaniu elektrod drugiego rodzaju, odwracalnych w stosunku do anionu fosforanowego, który oznaczany jest w miareczkowaniu amperometrycznym (1). Niemniej znając stężenie jonów  $\text{Pb}^{2+}$  w punkcie równoważnym, podczas miareczkowania octanu ołowianego fosforanem dwusodowym, w układzie zbudowanym z dwóch elektrod ołowianych zanurzonych w roztworze octanu ołowianego — można znaleźć również stężenie jonów fosforanowych. Przepuszczenie przez roztwór strumienia azotu miało na celu, z jednej strony, zabezpieczenie elektrod przed utlenieniem, a z drugiej strony mieszanie roztworu i stworzenie warunków w jakich odbywa się miareczkowanie amperometryczne fosforanów. Azot przed wprowadzeniem do roztworów przechodził przez odpowiednie płuczki z pirogalelem, nadmanganianem potasu i wodą destylowaną. We wszystkich doświadczeniach temperatura roztworów wynosiła  $18^\circ$ .

Przed wykonaniem miareczkowania, zarówno w pierwszym, jak i drugim doświadczeniu schemat ogniwa stężeniowego był następujący:

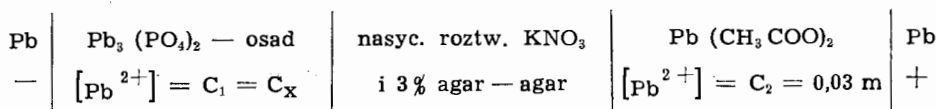


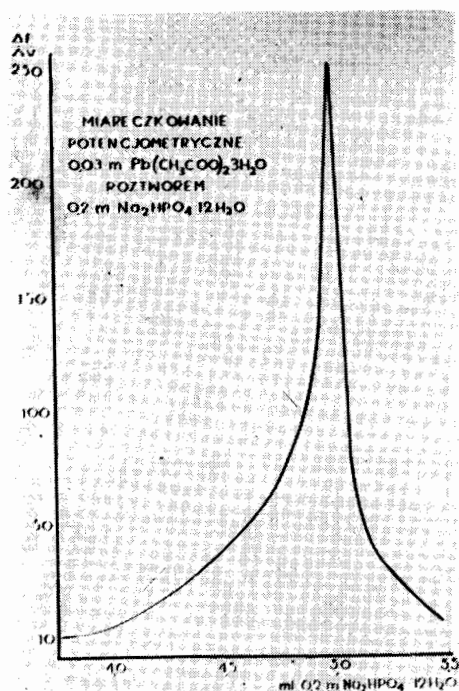
Z chwilą jednak dodania do octanu ołowianego fosforanu dwusodowego występowało natychmiastowe strącanie  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , zgodnie z następującą reakcją:



Proces strącania fosforanu ołowianego przyspieszał strumień przepuszczanego przez roztwór azotu. Punkt równoważny znajdowano z wykresu przedstawiającego zależność  $\text{AE}/\Delta V = f(\text{ml})$ . Maksimum tej krzywej określało ilość fosforanu dwusodowego zużytego do całkowitego strącenia w roztworze octanu ołowianego (ryc. 2).

Schemat ogniwa stężeniowego w punkcie równoważnym przedstawiał się następująco:





Ryc. 1.

a SEM tego ogniwa w tym momencie wynosiła, dla doświadczenia I, średnio  $E = 0,090$  V.

Podstawiając otrzymane wartości do wzoru na stężenie  $C_x$ , otrzymamy:

$$C_x = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 10 - \frac{2 \cdot 0,090}{0,058} = 3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

Oznaczone w ten sposób stężenie jonów  $\text{Pb}^{2+}$  w roztworze soli stykającym się z osadem  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , pozwoli również obliczyć stężenie jonów fosforanowych  $\text{PO}_4^{3-}$ . Przeliczając na gramy zawartość obu jonów razem w 1 litrze roztworu, otrzymamy:

$$C_{\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2} = 811,59 \cdot 10^{-5} \quad \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ w 1 litrze,}$$

stąd ilość fosforu przechodzącego do roztworu wynosi: 0,000619 g w 1 litrze z dokładnością 1,36% (tabela III).\*

W identyczny sposób przeprowadzone obliczenia, dla doświadczenia drugiego, wykazały, że ilość fosforu przechodzącego do 1 litra roztworu wynosi 0,000626 g z dokładnością 0,4%.

Różnica pomiędzy wynikami dwóch doświadczeń nie przekroczyła 1,15%.

Tabela III

Ocena statystyczna wyników uzyskanych w pierwszym i drugim doświadczeniu

Charakterystyka	Ilość g fosforu przechodząca z $Pb_3(PO_4)_2$ do 1 litra roztworu w punkcie równoważnym	
	Doświadczenie I Potencjometryczne miareczkowanie octanu ołowiawego 0,2 m $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ w warunkach zwykłych (tabela I)	Doświadczenie II Potencjometryczne miareczkowanie octanu ołowiawego 0,2 m $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$ w warunkach miareczk. amperom. (tabela II)
Średnia arytmetyczna $\bar{x}$	$619 \cdot 10^{-6}$	$626 \cdot 10^{-6}$
Suma kwadratów odchyłeń od średniej arytmetycznej $\Sigma(x - \bar{x})^2$	$6453 \cdot 10^{-12}$	$539 \cdot 10^{-12}$
Stopnie swobody $n - 1$	9	9
Standartowe odchylenie $s = \sqrt{\frac{\Sigma(x - \bar{x})^2}{n-1}}$	$267 \cdot 10^{-7}$	$77,3 \cdot 10^{-7}$
Błąd standartowy $\bar{s} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\Sigma(x - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$	$84 \cdot 10^{-7}$	$24,44 \cdot 10^{-7}$
Błąd pomiaru $B.P. = \frac{s \cdot 100\%}{\bar{x}}$	1,36%	0,4%

## WNIOSKI

1. Różnica pomiędzy wynikami pierwszego i drugiego doświadczenia, wynosząca 1,15% jest zrozumiała, gdyż zmiana pH fosforanu dwusodowego z 6,3 na 6 pociąga za sobą zwiększenie rozpuszczalności. Niemniej różnica ta jest niewielka i mieści się w granicach błędu doświadczenia.

2. Strata fosforu w ilości 0,000626 g w 100 ml roztworu daje, w warunkach amperometrycznego oznaczania fosforanu dwusodowego, błąd mniejszy od 0,1%.

3. Wielkość błędu wynikająca z rozpuszczalności  $Pb_3(PO_4)_2$ , w warunkach amperometrycznego miareczkowania fosforanów, zawartych w artykułach żywnościowych, octanem ołowiawym, jest minimalna i nie posiada praktycznego znaczenia.

Błąd ten stanowi w przybliżeniu czwartą część błędu metody, który wynosi 0,39%.

Э. Шышко

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ  
ФОСФОРНОКИСЛОГО ВИНЦА

## Содержание

Целью этого труда было выяснить в какой степени растворимость фосфорнокислое свинца, полученного амперометрическим титрованием, влияет на величину ошибки этого метода. Растворимость определена была потенциометрическим методом. Элемент, которого электромоторную силу исследовано, состоял из двух сосудов наполненных раствором уксуснокислого свинца такой же концентрации, в котором были погружены были две свинцовые электроды. Сосуды были соединены электрическим мостиком. К одному из сосудов добавляли титрованный раствор вторичного фосфорнокислого натрия и после смешения струей азота определено **SEM** концентрированного элемента. Электромоторная сила определена в точке равновесия была основанием для вычисления растворимости фосфорнокислого свинца. Второе исследование оновывалось на определении растворимости того же самого осадка в обстоятельствах амперометрического титрования. Результаты подвергнули статистическому анализу. Констатируется что величина ошибки, возникшая из растворения фосфорнокислого свинца, не превышает 0,1% и составляет четвертую часть ошибки предстваленного метода.

E. Szyszko

## POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF LEADOUS PHOSPHATE SOLUBILITY

## Summary

The purpose of this study was to ascertain the extend to which the solubility of leadous phosphate interferes with amperometric titration of phosphates. The solubility was determined in potentiometric method.

Electromotoric force was evaluated in the battery composed of two vessels filled with isotonic leadous acetate solutions and of lead electrodes. The vessels were connected with electrolytic bridge. The aliquots of titrated sodium phosphate (dibasic) solution were added to the vessel and — after mixing with nitrogen gas stream — the EMF of the battery was determined.

The EMF found for equilibrium point was the basis for calculation of leadous phosphate solubility. The second step was to find the solubility of the same precipitate by means of amperometric titration. Statistical analysis was done. It was found that the error due to the solubility does not exceed 0.1%, what is equivalent to 25% of the total error of the amperometric method for phosphate determination.

## PIŚMIENNICTWO

1. Szyszko E.: Roczniki PZH, praca w druku. — 2. Brown A. S., Mac. Innes D. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 499, 1935. — 3. Blaedel W. J., Lewis W. B., Thomas J. W.: *Anal. Chem.*, 24, 509, 1952. — 4. Lingane J. J., Larson W. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2647, 1936.