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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 56 (1965)

Heft: 1

Artikel: Dosage polarographique de faibles quantités d'acide benzoïque; application de la méthode au dosage de l'acide benzoïque dans le lait normal et les yoghourts

Autor: Vogel, J. / Deshusses, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982189

Nutzungsbedingungen

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

Conditions d'utilisation

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

Terms of use

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

Download PDF: 16.07.2025

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

Dosage polarographique de faibles quantités d'acide benzoïque; application de la méthode au dosage de l'acide benzoïque dans le lait normal et les yoghourts

Par *J. Vogel* et *J. Deshusses*
Laboratoire cantonal de chimie, Genève

Les méthodes de dosage colorimétrique de l'acide benzoïque sont fondées soit sur la réaction de *Mohler* soit sur celle de *Janowsky*. Les critiques qui ont été faites à ces méthodes nous ont engagé à étudier une méthode polarographique pour résoudre le problème qui nous préoccupait.

Le professeur *D. Monnier* et ses élèves (1) ont montré que les différents groupes nitro du noyau aromatique ont des potentiels de réduction pratiquement identiques. Il était donc à prévoir que les acides nitrés, issus de la nitration de l'acide benzoïque (acides mononitro —3, dinitro —3,5, 2,6, 2,5-benzoïques) présenteraient la même propriété, ce que nous avons constaté. Le dosage polarographique de l'acide benzoïque s'exécute donc sur la somme des acides nitrés.

Principe de la méthode

L'acide benzoïque est nitré à la température de l'eau bouillante au moyen d'un mélange de nitrate de potassium et d'acide sulfurique concentré. Après dilution avec de l'eau, les produits nitrés sont extraits par de l'éther. Après évaporation de l'éther, le résidu est dissous dans une solution de base tamponnée puis porté à un volume déterminé avec de l'eau distillée. Cette solution est ensuite soumise à une mesure polarographique.

Appareillage

Polarographe Metrohm «Polaricord» E. 261. Cuve de mesures prévue pour polarographie de 10 ml et utilisant une surface de mercure comme anode.

Réactifs

Nitrate de potassium
Nitrate de potassium sol. aq. 1 Mol.
Ether
Sulfate de sodium anhydre
Solution tampon pH 6 obtenue par le mélange de 7,37 ml d'une solution 0,1 M d'acide citrique avec 12,63 ml d'une solution de phosphate disodique 0,2 M.

Nitration de l'acide benzoïque

Introduire une quantité déterminée d'acide benzoïque (2—3 mg) dans une éprouvette, ajouter 0,2 g de nitrate de potassium et 1 ml d'acide sulfurique con-

centré. Plonger l'éprouvette dans de l'eau bouillante pendant 30 minutes de façon que le niveau de l'eau bouillante se trouve constamment à 1 cm au-dessus du niveau de l'acide contenu dans l'éprouvette. Retirer l'éprouvette, la refroidir puis ajouter 10 ml d'eau. Transvaser le liquide acide dans une petite ampoule à décanter, rincer l'éprouvette avec quelques ml d'eau, ajouter 10 ml d'éther, secouer l'appareil. Après repos, séparer la phase éthérée, la recueillir dans un petit Erlenmeyer, répéter 3 fois l'opération. Ajouter à l'éther un peu de sulfate de sodium anhydre. Transvaser l'éther dans un petit Erlenmeyer, laver le sulfate de sodium avec de l'éther, verser l'éther de lavage dans l'Erlenmeyer. Distiller l'éther, chauffer prudemment le résidu contenu dans l'Erlenmeyer sur un bain marie en insufflant de l'air jusqu'à disparition des vapeurs acides.

Verser dans l'Erlenmeyer 1 ml de la solution tampon pH 6 et 1 ml de la solution nitrate de potassium. Compléter de volume à 10 ml à l'aide d'eau distillée.

Détermination polarographique

Introduire la solution obtenue dans une cuve polarographique contenant une couche de mercure comme anode; chasser l'oxygène par un courant d'hydrogène durant 10 minutes; effectuer la mesure entre -0,2 V et -1,2 V. Le potentiel de réduction $E^1/_2$ de l'acide benzoïque nitré est de -0,74 V par rapport à la surface mercure/solution. Le courant de diffusion est exactement proportionel à la concentration de l'acide benzoïque nitré.

Etalonnage

Dissoudre 300 mg d'acide benzoïque puriss dans du chloroforme, porter le volume à 100 ml. Le titre de notre solution, déterminé spectrophotométriquement dans l'U V était de 2,88 mg par ml. Verser au fond d'une éprouvette 1 ml de la solution, évaporer très prudemment le solvant, nitrer le résidu et poursuivre les opérations comme il est indiqué plus haut. La hauteur de saut en mm, à la sensibilité 5.10^{-7} A/mm, est de 103, moyenne de 3 expériences (104, 102, 103 mm).

Extraction de l'acide benzoïque du lait

Réactifs

Réactif de Carrez
Ether
Solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium

Mode opératoire

Peser 100 g de lait dans un bécher de 250 ml, ajouter le réactif de Carrez (10 ml de chacune des 2 solutions), brasser, verser la masse dans 2 éprouvettes à parois épaisses de 80—100 ml de capacité. Centrifuger pendant 10 minutes à 6000 t/m. Décanter le liquide clair dans une ampoule à séparation. Remettre soigneusement le culot de centrifugation en suspension dans 100 ml d'eau distillée, centrifuger, décanter le liquide clair dans l'ampoule à séparation.

Ajouter 100 ml d'éther, secouer l'appareil puis verser l'éther dans un Erlenmeyer. Répéter 2 fois l'opération avec 100 ml d'éther et une dernière fois avec 50 ml d'éther. Sécher l'éther avec un peu de sulfate de sodium anhydre. Décanter l'éther dans un second Erlenmeyer, laver le sulfate de sodium avec de l'éther, réduire le volume de l'éther à 25 ml par distillation. Transvaser l'éther dans une ampoule à décanter. Secouer l'éther avec 5 ml de solution de bicarbonate de sodium. Séparer la phase aqueuse, la recueillir dans un bécher. Répéter 3 fois cette opération. Rendre acide la solution bicarbonatée avec de l'acide chlorhydrique. Verser la solution dans une ampoule à décanter, introduire 10 ml d'éther, secouer l'appareil, séparer la phase éthérée, répéter 3 fois l'opération. Sécher l'éther avec un peu de sulfate de sodium anhydre. Introduire l'éther par petites portions dans une éprouvette, évaporer prudemment l'éther, laver finalement le sulfate de sodium avec de l'éther, évaporer cet éther de lavage dans l'éprouvette. Nitrer l'extrait réuni au fond de l'éprouvette puis poursuivre les opérations comme il est indiqué plus haut.

L'acide benzoïque constaté dans le lait n'est pas apporté par les réactifs

En prenant 100 ml d'eau distillée à la place de lait, et en répétant toutes les opérations précédemment décrites, aucune trace d'acide benzoïque n'a été trouvée dans nos réactifs.

Rendement de l'extraction

Dans 100 g de lait contenant naturellement 0,4 mg d'acide benzoïque (hauteur du saut 14,5 mm à la sensibilité $5{,}10^{-7}$) il a été ajouté 1 ml de la solution chloroformique d'acide benzoïque, soit 2,88 mg. Le dosage de l'acide benzoïque total nous a donné 3,18 mg (hauteur du saut 113 mm à la sensibilité $5{,}10^{-7}$ A/mm). Par soustraction de la quantité d'acide benzoïque naturellement contenue dans le lait, 2,78 mg ont été retrouvés, soit le 96 %.

Identification de l'acide benzoïque isolé du lait par chromatographie en phase gazeuse

Outre que l'extrait nitré présente une réaction de *Mohler* positive, nous avons tenu à mieux identifier encore l'acide isolé du lait en utilisant la chromatographie en phase gazeuse.

Appareil

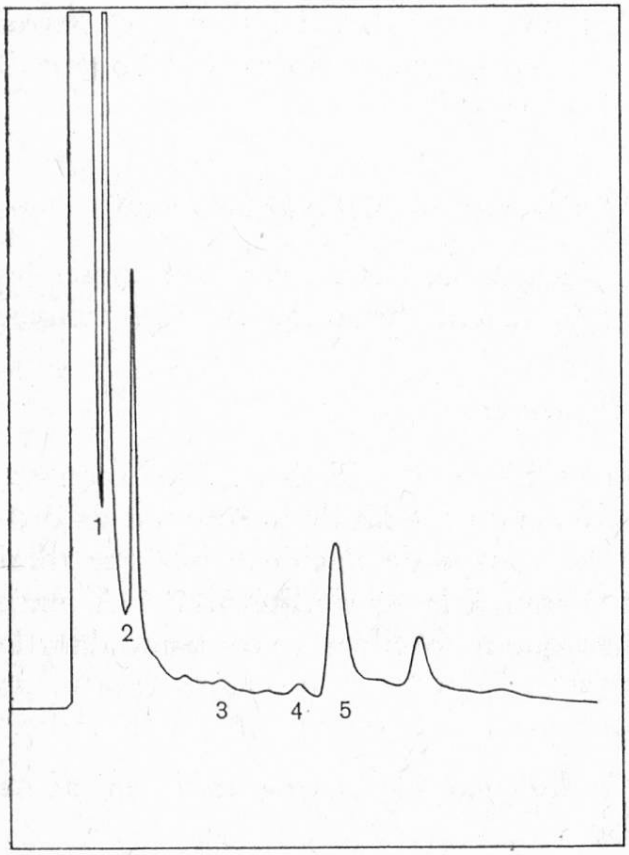
Appareil Hy-Fl (Aerograph AG, Bâle) modèle 600 C, muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

Colonne	15 % DEGS + 3 % PO^4H^3 sur chromosorb 100/120 mesh
Dimensions de la colonne	ϕ 1/8 inch, longueur 5 ft.
Température	200 °.
Gaz porteur	Azote.
Débit du gaz	25 ml/minute.

Dans les conditions fixées, l'acide benzoïque présente un temps de rétention de 11,5 minutes.

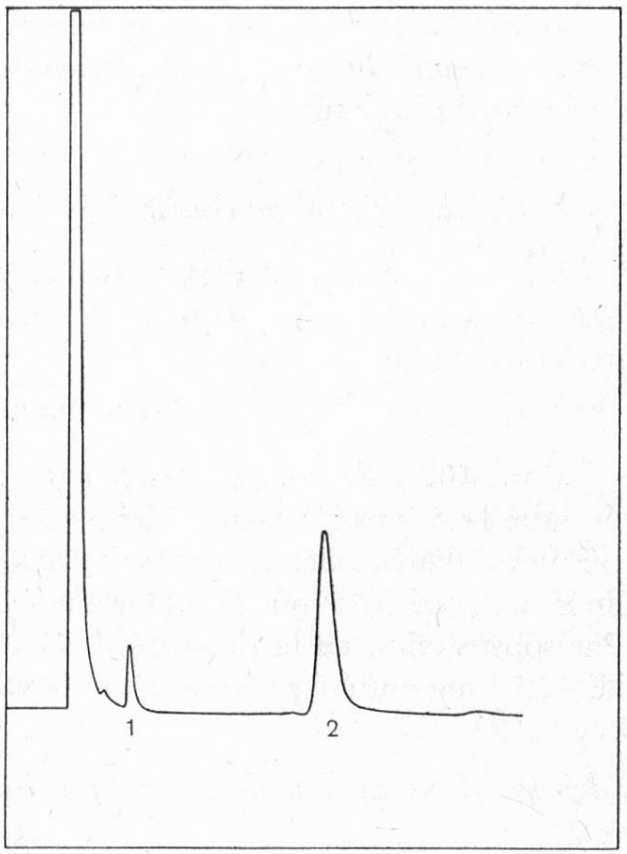
L'extrait est dissous dans 1 ml d'acétone, 1 µl est injecté dans l'appareil. Dans les conditions fixées plus haut, le chromatogramme montre, outre la présence d'acide benzoïque, celle des acides butyrique, caproïque, caprylique et lactique (fig. 1). Si l'on soumet l'extrait à une sublimation dans le vide à 80—100 ° pour le purifier et que l'on chromatographie la solution acétonique du sublimé, le chromatogramme ne montre plus que le pic de l'acide benzoïque et celui de l'acide caprylique (fig. 2). Les autres acides ne sont cependant pas entièrement éliminés car les pics de ces acides apparaissent sur le chromatogramme si la chromatographie en phase gazeuse est faite à grande sensibilité.

Figur 1



1. acide caproïque
2. acide caprylique
3. acide lactique
4. acide butyrique
5. acide benzoïque

Figur 2



1. acide caprylique
2. acide benzoïque

Résultats

A. Lait

	Acide benzoïque mg/100 gr
Lait non pasteurisé	0,40
Lait non pasteurisé	0,40
Lait non pasteurisé	0,23
Lait pasteurisé	0,25

B. Yoghourts

Marques	Acide benzoïque mg/100 gr
Ar	4,72
Mi	2,80
Si	2,70
Ba	3,32

Conclusions

Les laits, ordinaires et pasteurisés, distribués par la Centrale laitière de Genève, contiennent de 0,2 à 0,4 mg d'acide benzoïque dans 100 g; les yoghourts préparés avec ces laits contiennent de 2,7 à 4,7 mg d'acide benzoïque dans 100 g.

Résumé

Nous proposons une méthode polarographique pour doser de faibles quantités d'acide benzoïque. L'acide benzoïque est nitré dans des conditions déterminées, les acides benzoïques nitrés, après leur extraction du mélange nitrant, sont dissous dans une solution de base tamponnée puis la solution est portée à un volume de 10 ml avec de l'eau distillée. La solution est soumise à une mesure polarographique dans des conditions précisées dans le mémoire. Nous avons dosé par cette méthode l'acide benzoïque isolé de laits et de yoghourts. Les laits consommés à Genève contiennent de 0,2 à 0,4 mg d'acide benzoïque dans 100 g, les yoghourts de 2,7 à 4,7 mg d'acide benzoïque dans 100 g.

Zusammenfassung

Es wird eine polarographische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Benzoesäure vorgeschlagen. Die Benzoesäure wird unter genau festgelegten Bedingungen nitriert. Nach Abtrennung von der Nitriersäure werden die Nitrobenzoesäuren mit einer Pufferlösung versetzt und mit destilliertem Wasser auf 10 ml verdünnt. Die Lösung wird unter bestimmten Bedingungen einer polarographischen Messung unterworfen. Mit dieser Methode wurde die aus Milch und Yoghurt isolierte Benzoesäure bestimmt. Die in Genf zum Konsum gelangende Milch enthielt 0,2—0,4 mg %, Yoghurt 2,7—4,7 mg % Benzoesäure.

Summary

Determination of small quantities of benzoic acid by polarography: benzoic acid is first nitrated, the nitrobenzoic acids are extracted and determined polarographically. — Various samples of milk and yoghurt, as on sale in Geneva, have been examined: milk was found to contain naturally from 0,2 to 0,4 benzoic acid per 100 g and yoghurt prepared from such milk contained from 2,7 to 4,7 mg benzoic acid per 100 g.

Literature

1. *D. Monnier* et *Y. Rusconi:* Helv. Chim. Acta 34, 1297 (1951).
   D. Monnier et *Z. Besso:* Anal. Chim. Acta 7, 286 (1952).
   R. Guerne: Thèse No. 1263, Université de Genève (1957).