Dosages par extraction

Autor(en): **Balavoine, P.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **25 (1934)**

Heft 2-3

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983256

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Dosages par extraction.

Par Dr P. BALAVOINE, Chimiste-adjoint du chimiste cantonal, Genève.

Les dosages par extraction consistent à déterminer dans une substance (aliment, drogue etc.) la proportion de la partie soluble dans un dissolvant donné (eau, éther etc.); on a le choix entre plusieurs méthodes dont le principe peut se résumer de la façon suivante:

a) Epuisements répétés par le dissolvant dans l'appareil Soxhlet ou tout autre dispositif du genre de celui que la méthode actuelle du Manuel suisse préconise pour le dosage de la graisse dans le chocolat; élimination du dissolvant et pesée de la substance extraite.

b) Opération identique, mais finalement pesée de la substance résiduelle et calcul par différence (extrait aqueux du thé).

c) Méthodes spéciales consistant à traiter en une seule fois la substance par un volume unique de dissolvant et à prélever une partie aliquote de ce dissolvant pour y déterminer la partie solubilisée. Ces méthodes spéciales ont été imaginées pour obvier à la longueur des autres et pour éviter l'emploi d'une trop grande quantité de dissolvant lorsque la quantité solubilisable est en proportion assez forte.

Mais ces méthodes offrent un inconvénient important. Lorsqu'on utilise une quantité limitée de dissolvant à l'égard d'une substance qui ne se dissout pas en totalité, on se trouve devant une alternative embarrassante:

1er cas: Si à la substance pesée on a ajouté une quantité non mesurée de dissolvant mais telle qu'elle complète un volume fixé, et qu'on prélève une partie aliquote du dissolvant pour le dosage, on ignore quel volume l'insoluble occupe et à combien de dissolvant on a affaire. En calculant sur le volume complété on obtient un résultat trop fort.

Soit i volume de l'insoluble,
v volume total (insoluble, soluble et solvant),
a proportion de soluble calculée par rapport à v,
x proportion exacte cherchée du soluble,

$$x = a \frac{(v-i)}{v}$$

mais on ignore la valeur i.

2me cas: Si à la substance pesée on ajoute un volume v mesuré de dissolvant, celui-ci s'augmente de la partie soluble dont le volume v est inconnu. Dans ce cas on a

$$x = a \frac{(V+v)}{V}$$

Sauf dans le cas de méthodes tout à fait spéciales (Gottlieb-Röse, etc.) où l'appareil porte une graduation qui permet, par le fait même de la

méthode, d'évaluer exactement les volumes sur lesquels on travaille, on est obligé d'avoir recours à des évaluations approximatives et empiriques.

Pour lever cette difficulté *Woy*[1]) avait eu l'idée, dans le cas spécial de détermination du sucre dans le chocolat, d'un procédé qu'on pourrait désigner de méthode à double pesée d'échantillon. Il prélève deux fois une quantité déterminée de chocolat. Après traitement à l'eau et défécation il obtient un volume v pour le premier et un volume 2v pour le deuxième. Cela revient au même de prélever deux échantillons de poids double l'un de l'autre et de compléter au même volume tous les deux. C'est un exemple du premier cas cité plus haut. On obtient par une lecture polarimétrique deux valeurs de sucre a et b qui ont avec la valeur exacte x cherchée les relations suivantes:

$$x = a \frac{(v-i)}{v} = b \frac{(2v-i)}{v}$$

En éliminant i entre ces deux équations il vient:

$$x = \frac{a\ b}{a-b}$$

On écarte ainsi la cause d'insécurité due au volume inconnu d'insoluble i, qu'il est difficile de calculer exactement et on y remédie par l'emploi de cette formule. Ce procédé avait joui tout d'abord d'une certaine faveur et *Beythien*[2]) lui trouvait un caractère de simplicité et d'élégance tel qu'il lui paraissait devoir être généralisé et être préféré aux autres méthodes. Cependant il subit la critique de *P. Hasse* et *El. Bake*[3]) qui lui reprochèrent d'être trop sensible à la moindre différence de lecture polarimétrique, ceci dans le cas spécial du dosage du sucre dans le chocolat. Le grief était fondé; on s'en convaincra sans peine si on fait le calcul des résultats que donnent deux lectures différentes mais très voisines et de l'ordre de la sensibilité visuelle de l'expérimentateur. Woy cherchait à supprimer une erreur mais en introduisant une autre possibilité d'erreur.

Dès lors l'idée de Woy a été abandonnée et n'a jamais été appliquée à d'autres cas que celui du sucre dans le chocolat. On est revenu à des méthodes du genre que je citais plus haut où pour tenir compte du volume de l'insoluble on fait usage soit de tabelles empiriques[4]), soit d'une correction plus ou moins exacte[5]), en suivant la voie indiquée par Steinmann dans le dosage de la graisse et du sucre dans le chocolat (Manuel suisse de denrées alim., IIme édition). Il est certain que ces correctifs peuvent serrer l'exactitude de très près, et que cela est suffisant dans bien des cas.

---

[1]) Z. f. öff. Ch. 1898, 4, 224.

[2]) Handb. der Nahr.-Unters., p. 845.

[3]) Ch. Z., 1923, 47, 562.

[4]) *Hasse* et *Bake*. loc. cit.

[5]) *J. Grossfeld*, Z. U. N., 48, 160.

Néanmoins il m'a paru qu'on pouvait tirer parti de l'idée ingénieuse de Woy. Si celle-ci n'a pas eu le succès qu'elle me parait mériter, la raison doit en être attribuée à la méthode d'appréciation, c'est-à-dire à la lecture optique polarimétrique dont on ne peut pas exiger une rigueur que donne la balance. Si, au lieu de doser le sucre dans la solution filtrée par une lecture polarimétrique on pouvait le doser par voie de pesée, la méthode s'en trouverait grandement améliorée dans sa précision. En effet, en supposant même que la sensibilité de l'œil à une lecture polarimétrique soit de l'ordre de $^1/_{100}$ de degré, ceci équivant à une valeur de presque 1 cg dans 100 cm^3 de solution. Or les méthodes analytiques ordinaires par simple pesée sont beaucoup plus précises. On peut donc espérer utiliser la méthode à double pesée d'échantillon d'une façon générale avec des résultats satisfaisants. C'est ce que j'expose dans les lignes suivantes où j'ai modifié, en l'adaptant à un cas général, le procédé Woy, et où j'ai abandonné le système 1er cas qu'il avait adopté, pour préférer le système 2me cas qui me donne une formule plus maniable et plus simple:

La méthode serait la suivante:

Prendre un poids p de substance et un autre $\frac{p}{2}$. Les mettre en contact chacun avec un poids P de dissolvant. Secouer d'une façon appropriée et suffisante substance et dissolvant. Je reviendrai plus loin sur cette dissolution et les conditions dans laquelle elle doit se faire. Une quantité x de substance se dissout et augmente le poids du dissolvant d'une quantité égale à x. Dans le deuxième essai où l'on a employé aussi un poids P la quantité dissoute est $\frac{x}{2}$ et le dissolvant prends le poids $P + \frac{x}{2}$. En outre il peut arriver que le dissolvant entraine, une certaine quantité e d'une autre substance soluble qui sera éliminée plus tard dans la méthode pondérable; par exemple l'eau de l'échantillon passe dans le dissolvant si celui-ci est de l'eau, de l'alcool ou même de l'éther.

L'analyse terminée on obtient des valeurs a et b calculées par rapport aux quantités d'échantillons dont on est parti et en supposant le dissolvant resté au poids P.

On a:

$$\frac{x}{a} = \frac{P + x + e}{P}$$

$$\frac{x}{b} = \frac{P + \frac{x}{2} + \frac{e}{2}}{P}$$

Comme x et e sont très petits par rapport à P on peut écrire sans erreur appréciable.

$$\frac{x}{a} = \frac{P}{P - x - e} \quad (1)$$

$$\frac{x}{b} = \frac{P}{P - \frac{x}{2} - \frac{e}{2}} \quad (2)$$

En éliminant e de ces deux équations j'obtiens la formule suivante:

$$x = 4b - a \quad (3)$$

Cette formule est d'une grande simplicité et d'un maniement aisé. Elle n'est pas alourdie de la quantité e, que j'ai du introduire au commencement de la démonstration; il est entendu, cependant, qu'elle n'est exacte que si cette quantité e n'est pas trop forte et que la substance qu'elle représente, peut être éliminée au cours de l'opération analytique (dessiccation de l'eau, etc.). En outre, la nature du dissolvant, son poids ou sa densité, ainsi que de celle du corps dissout ne présente aucune importance.

Peut-on faire à cette formule le même reproche qu'à cette de Woy? Est-elle trop sensible au moindre écart du résultat expérimental? Pour s'en rendre compte et s'assurer dans quelle mesure le résultat du calcul donné par la formule serait différent pour une erreur de pesée d'ordre expérimental acceptable, il convient de l'appliquer à un cas spécial convenable, tel que le

Dosage de la graisse dans le chocolat et le cacao.

Le Manuel suisse préconise actuellement une méthode d'extractions successives à l'éther suivies de centrifugations, méthode qui, à première vue, parait aisée. En réalité, elle exige une grande assiduité et n'est pas exempte de difficultés pratiques. Outre le désagrément causé par un trouble fréquent à la 3me extraction, l'expérience conduit à la constatation que la décantation de l'éther n'est pas commode parce que l'éther coule le long des parois du cylindre et que, de ce chef, des pertes sont trop faciles à se produire.

Il est donc préférable de n'extraire qu'une fois et de ne pas décanter l'éther. Voici mon mode opératoire conforme à la méthode générale énoncée plus haut:

Introduire dans un tube à forte paroi d'une grandeur suffisante 5 g de cacao ou de chocolat et dans un autre 2,5 g; ajouter à chacun 50 cm^3 d'éther. L'éther sera, de préférence, aussi sec que possible; la température sera maintenue aussi constante que possible pendant toute l'opération pour qu'une dilatation ou contraction thermique de l'éther n'intervienne pas. Secouer énergiquement pendant 5 minutes. Centrifuger 5 minutes. La centrifugation peut être remplacée par un repos de 12 heures. Prélever de chaque tube 25 cm^3 de solution éthérée; évaporer et sécher à l'étuve; peser: on obtient deux valeurs a et b. La quantité x contenue dans 2,5 g de substance est donnée par la formule:

$$x = 4b - a.$$

Ex. numérique $a = 0{,}4990$

$b = 0{,}2505$

$x = 0{,}5030$ dans g 2,5 de substance d'où 20,12 %.

Résultat méthode Manuel: 20,2 %.

Si, au lieu de la pesée a, j'avais obtenu, pour n'importe quelle cause, une pesée moindre ou plus forte de 1 mg le résultat calculé serait 20,08 et 20,16% au lieu de 20,12%. Si, au lieu de la pesée b, j'avais obtenu une pesée moindre ou plus forte de 1 mg, le résultat calculé serait 15,96 et 20,28%. Mais un simple coup d'œil permettrait de se rendre compte que ces pesées seraient entachées d'erreur, notamment la valeur b = 0,2495 qui serait exactement la moitié de la valeur a.

On peut conclure, en résumé, que la méthode à double pesée, donne des résultats pondéraux utilisables et suffisamment exacts.

Cette méthode est utilisable dans tous les cas où l'on a à déterminer la quantité de substance soluble dans un dissolvant déterminé, à condition que l'on soit assuré que la dissolution est bien complète avec les proportions employées de dissolvant. Pour l'exemple présenté du chocolat et du cacao, l'expérience prouve qu'il en est bien ainsi si l'on prend la précaution de râper le chocolat en particules aussi fines que possible. Mais la proportion 5 g additionné de 50 cm^3 d'éther est la limite extrême. Si l'on désirait prendre 10 g de substance pour diminuer l'erreur possible, qui est d'autant plus petite que la prise d'échantillon est plus grande, on risquerait de n'obtenir qu'une extraction incomplète.

Un procédé sûr pour savoir si l'extraction est bien complète dans les conditions employées consiste à calculer séparément la valeur x des formules 1 et 2 dans lesquelles on inscrit une valeur e aussi approximative que possible; on a ainsi deux autres valeurs de x que l'on peut comparer avec celle que donne la formule générale 3. Elles doivent être à peu près concordantes si l'extraction a été complète. Au cas contraire, en outre, la valeur b est visiblement trop forte par rapport à la valeur a. C'est cette constatation qui m'a précisément permis récemment[6]) de voir que la méthode à double pesée n'est pas applicable à la détermination de l'extrait aqueux dans les cafés et les succédanés de café, à moins d'augmenter considérablement la proportion d'eau d'extraction.

Enfin, il reste toujours la ressource d'utiliser d'autres dissolvants plus actifs ou plus maniables, spécialement à la température de l'ébullition. Sous ce rapport l'idée de Grossfeld (loc. cit.) d'utiliser le trichloréthylène serait féconde, puisque l'on peut se servir de ce dissolvant sans inconvénient à l'ébullition avec réfrigérant ascendant, quitte à rétablir exactement le poids primitif après refroidissement.

En conclusion la méthode proposée offre des avantages certains sous le rapport de l'aisance sans le céder, d'une façon appréciable, en exactitude sur des méthodes plus complexes.

---

[6]) Trav. Ch. Al. et Hyg., 1932, 207.