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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 48 (1957)

Heft: 2

Artikel: Dosage du bore dans les engrais boriqués au moyen des échangeurs d'ions et de la spectrophotométrie de flamme

Autor: Bovay, E. / Cossy, A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983768

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: 15.07.2025

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

Dosage du bore dans les engrais boriqués au moyen des échangeurs d'ions et de la spectrophotométrie de flamme

Par *E. Bovay* et *A. Cossy*
(Stations fédérales d'essais agricoles, Lausanne)

1. Les méthodes courantes

Les méthodes usuelles de détermination du bore dans les engrais complets boriqués reposent généralement sur une titration à la soude caustique n/10 de l'acide fort obtenu en traitant l'acide borique par un alcool polyvalent (glycérine, mannitol, sucre interverti). Certains ions gênent cette détermination, en particulier les phosphates, l'ammonium, le calcium, le fluor.

L'élimination de l'acide phosphorique peut intervenir par précipitations sous des formes diverses. Le calcium, qui précipite aussi en présence de phosphates pour un pH supérieur à 5, est généralement maintenu en solution par adjonction de citrate de sodium à la solution d'engrais.

Schütz a montré, d'autre part, que les borates alcalino-terreux peu solubles ne se formaient pas à un pH < 5. Par ailleurs, la solubilité des complexes formés par l'acide borique avec l'ion fluorhydrique est suffisante pour que KBF_4, par exemple, soit totalement dissous dans les solutions d'engrais boriqués, qui contiennent au maximum 2 % de fluor. En présence de calcium, qui existe toujours dans les engrais complets, le fluor a d'ailleurs plutôt tendance à former du fluorure de calcium qu'un complexe BF_4^-.

Ces constatations ont conduit *Schütz* à l'idée d'utiliser les échangeurs d'ions pour débarrasser les solutions d'engrais des ions gênants. L'emploi d'un échangeur cationique sous forme H^+ permet ainsi d'éliminer, en une première opération, tous les cations. La solution qui traverse cette première colonne ne contient plus que les anions sous forme d'acides (sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique et borique). Par un second passage sur une colonne d'échangeurs anioniques sous forme formique, la solution d'engrais cède tous ses anions, sauf les anions borique et carbonique. L'éluat obtenu contient évidemment aussi, à côté des deux précédents anions, des ions formiques provenant de l'échange contre les ions acides forts.

Il convient de détruire cet acide formique par oxydation au perhydrol en présence de mousse de palladium métallique avant de pouvoir procéder à la titration habituelle à la soude caustique n/10 du complexe formé entre l'acide borique et la mannite ou le sucre interverti (indicateur : phénolphtaléine). Cette titration doit au surplus être encore précédée de l'élimination de l'acide carbonique par ébullition en milieu acide.

2. Dosage du bore par spectrophotométrie de flamme

La destruction de l'acide formique dans l'éluat final au moyen de perhydrol, la réduction de cette solution à un petit volume, l'élimination de l'acide carbonique par ébullition en milieu acide et la titration subséquente en présence de mannite sont des opérations relativement longues et délicates au cours desquelles des pertes d'acide borique ne sont pas exclues, de même d'ailleurs que des gains de bore provenant de la verrerie utilisée.

L'éluat final ne contenant que de l'acide borique et de l'acide formique et sa concentration n'étant que 4 fois plus faible que celle de la solution initiale d'engrais à 20 g/l, il nous a paru logique d'utiliser la spectrophotométrie de flamme pour exécuter le dosage du bore. La seule interférence possible est celle de l'acide formique qui se rencontre à raison d'environ 1,5 g par litre dans l'éluat final, lorsqu'on dose un engrais complet boriqué normal.

Des essais d'addition d'acide formique à des solutions d'acide borique pur ont prouvé que le premier de ces acides n'avait que des influences négligeables sur le dosage à la longueur d'onde de 548 mμ. On trouvera au tableau 1 les taux de transmission obtenus pour des solutions à 25 mg B/l et contenant des doses croissantes d'acide formique.

La mise au point est celle qui est décrite plus loin sous chiffre 3.

Tableau 1

Influence de doses croissantes d'acide formique sur le dosage de l'acide borique à λ = 548 mμ

g/l d'acide formique	0	1	2	5
taux de transmission %	80,0	80,0	80,2	80,2

En ce qui concerne la précision du dosage au spectrophotomètre de flamme, des essais d'addition effectués tant sur des engrais synthétisés à partir de sels purs que sur des engrais complets du commerce ont prouvé que la spectrophotométrie de flamme était parfaitement utilisable dans le cas du dosage du bore dans les engrais boriqués.

On trouvera au tableau 2 les résultats de ces dosages exprimés en mg B par litre de solution initiale d'engrais à 20 g/litre.

Les écarts entre les résultats calculés et les résultats trouvés, en mg B/l, ne dépassent donc pas 1 % en valeur relative, écarts tout à fait admissibles dans ces dosages.

Tableau 2

Essais d'addition et dosages comparatifs de bore au spectrophotomètre de flamme

Nature de l'engrais	mg B/l trouvés	mg B/l calculés
1. Engrais synthétique, contenant K^+, NH_4^+, Na^+, $PO_4^{\equiv}$, NO_3^- et Cl^- + 100 mg B/l	99,6	100,0
2. Engrais boriqué 6/6/25/1	23,2	—
3. Engrais boriqué no 2 + 60 mg B/l	82,4	83,2
4. Nitrophosphate potassique 6,5/12/8	0	—
5. Nitrophosphate potassique no 4 + 50 mg B/l	50,3	50,0
6. Nitrophosphate potassique no 4 + 80 mg B/l	80,0	80,0
7. Engrais complet boriqué 11/6/16/2	27,6	—
8. Engrais complet boriqué no 7 + 20 mg B/l	48,0	47,6
9. Engrais complet boriqué no 7 + 40 mg B/l	68,0	67,6

3. Méthode de dosage utilisée

a) Mise en solution (selon *Schütz*): Peser 20 g d'engrais dans un flacon Stohmann de 1 litre. Ajouter 950 ml d'eau, agiter à la machine rotative pendant 30 minutes. Contrôler que le pH de la solution soit $\leq$ 4. S'il est supérieur à 4, ajouter HCl concentré goutte à goutte jusqu'à pH 4. Agiter encore pendant 30 minutes. Contrôler une nouvelle fois le pH. Remplir à la marque, agiter, filtrer sur filtre sec.

b) Chromatographie d'échange (selon *Schütz*): Pipeter 50 ml (= 1 g d'engrais) de la solution et les introduire dans l'ampoule de la colonne d'échangeurs d'ions. Régler l'écoulement de façon qu'il passe 3 à 4 ml par minute. Les 80 à 100 premiers ml qui sortent des colonnes peuvent être négligés avec l'appareil construit d'après les données de *Schütz*, car il ne s'y trouve pas de H_3BO_3.

Dès que les 50 ml de solution d'engrais se sont écoulés, rincer deux fois avec 15 ml d'eau, en laissant chaque fois s'écouler entièrement le liquide. Eluer ensuite avec 160 ml d'eau. Recueillir l'éluat dans un ballon jaugé de 200 ml en verre exempt de bore. La quantité totale d'éluat recueillie est de 160 ml. Compléter à 200 ml avec de l'eau distillée. Cette solution est 4 fois moins concentrée que la solution initiale et représente 5 g d'engrais par litre.

c) Dosage par spectrophotométrie de flamme. Nous utilisons un spectrophotomètre Beckmann DU avec multiplicateur d'électrons et flamme oxhydrique. Les caractéristiques de mise au point pour le dosage du bore sont les suivantes:

longueur d'onde	548 mμ
ouverture de fente	0,17 mm
sensibilité de l'appareil	0,1
sensibilité du multiplicateur	full
pressions des gaz: oxygène	10 l.p.s.i.
pressions des gaz: hydrogène	5 l.p.s.i.

La solution standard de comparaison est obtenue en dissolvant dans 1 litre d'eau distillée 5,715 g H_3BO_3 pur, puis en diluant 100 ml à 1 litre. Cette solution contient 0,1 mg B/ml. On pipette 0 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25 ml de cette solution dans des ballons de 100 ml; on ajoute dans chaque ballon le volume correspondant à 150 mg d'acide formique pur et on complète à 100 ml. On obtient une courbe standard contenant de 0 à 25 mg B/l et s'étendant de 40 à 100 % de transmission lorsqu'on met au point à 100 % avec la solution de 25 mg B/l.

d) Préparation des échangeurs d'ions

1. *Echangeurs de cations* (Amberlite IR 120): Faire couler lentement à travers la colonne une solution d'acide chlorhydrique 2 n préalablement chauffée à 80° C. Après saturation (disparition de tous les cations), laver abondamment à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des ions Cl^-.
2. *Echangeurs d'anions* (Amberlite I RA 400): Traiter la colonne à régénérer par 2 litres de solution froide d'acide chlorhydrique 2 n. La résine devient jaune clair. Laver rapidement à l'eau distillée. Faire passer ensuite lentement une solution de formiate de K (2 n) jusqu'à disparition complète des ions Cl^-. Laver à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions K^+. La résine ne se conserve pas sous forme formique.

Résumé

Il est décrit une méthode de dosage de l'acide borique dans les engrais complets boriqués par spectrophotométrie de flamme.

Le dosage s'effectue sur la solution d'engrais préalablement débarrassée de ses cations et de ses anions (à part $BO_3^{\equiv}$ et $CO_3^{=}$) par percolation sur une colonne d'échangeurs d'ions.

L'utilisation de cette méthode évite les opérations longues et délicates du dosage du bore par la titration habituelle de l'acide fort obtenu en traitant l'acide borique par un alcool polyvalent.

Zusammenfassung

Der Verfasser beschreibt eine Methode zur Bestimmung der in borhaltigen Volldüngern vorhandenen Borsäure, unter Anwendung des flammenspektrophotometrischen Verfahrens.

Die Düngerlösung, in welcher die Bestimmung auszuführen ist, wird vor Beginn der Analyse mit Hilfe einer Ionenaustauschersäule von ihren Kationen und Anionen (ausgenommen $BO_3^{\equiv}$ und $CO_3^{=}$) befreit.

Bei Anwendung dieser Methode kann der bedeutende Arbeitsaufwand einer durch die übliche Titration der starken Säure — gewonnen durch Behandlung der Borsäure mit einem polyvalenten Alkohol — vorgenommenen Borbestimmung vermieden werden.

Summary

Description of a method for the determination of boric acid in boric acid-containing fertilizers by flame spectrophotometry. Before the determination, the anions and cations, with the exception of $BO_3^{=}$ and $CO_3^{=}$, are removed from the solution of the fertilizer by passage through a column of ion exchangers.

Bibliographie

Bovay, E. et *Cossy, A.* 1955. Dosage de K, Ca, Mg, Na dans les cendres végétales par spectrophotométrie de flamme. Trav. Chim. alim. Hyg. **46** (6): 540—568.

Schütz, E. 1953. Beitrag zur massanalytischen Borbestimmung in Düngmitteln mit Hilfe von Ionenaustauschharzen. Trav. Chim. alim. Hyg. **44** (2): 213—226.

Zur Bestimmung von Koffein in koffeinfreiem Kaffee

Von *H. Hadorn* und *H. Suter*

(Laboratorium VSK, Basel)

1. Einleitung

Ueber die Bestimmung des Koffeins in Roh- und Röstkaffee sind bereits zahlreiche Arbeiten [1]) publiziert worden. Fast alle Bestimmungsverfahren beruhen auf der Extraktion des Koffeins mit bestimmten Lösungsmitteln, meist nach einer Vorbehandlung des Kaffees mit Ammoniak oder Alkali, um das an Chlorogensäure chemisch gebundene Koffein abzuspalten. Es folgt dann ein recht umständlicher Reinigungsprozess, und schliesslich wird das mehr oder weniger reine Koffein gewogen oder der Stickstoffgehalt nach *Kjeldahl* bestimmt und auf Reinkoffein umgerechnet.

Entkoffeinierter Kaffee enthält nur noch Spuren von Koffein, 0,02 bis höchstens 0,1 %. Alle bisher bekannten Koffeinbestimmungsmethoden, welche bei gewöhnlichem Kaffee brauchbare Resultate liefern, befriedigen nicht, wenn man sie auf «koffeinfreien» Kaffee zu übertragen versucht. Wegen des sehr geringen Koffeingehaltes des Untersuchungsmaterials muss die Einwaage erhöht werden. Die Operationen des Aufschliessens und Extrahierens werden unhandlich und umständlich. Zudem gelingt es nur sehr schwer, einem entkoffeinierten Kaffee die letzten Reste Koffein mittels Extraktionsmitteln zu entziehen, da gerösteter Kaffee ein grosses Adsorptionsvermögen besitzt und das Koffein hartnäckig zurückhält. Bei der anschliessenden Reinigung sind stets grosse Mengen Fett und andere Begleitstoffe zu entfernen, mit denen leicht auch ein Teil des Koffeins verloren geht. Am Schluss der verschiedenen Operationen erhält man wenige Milligramme Koffein, welche stets mit merklichen Mengen