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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 39 (1948)

Heft: 4-5

Artikel: Dosage du zinc dans les denrées alimentaires et les objets usuels. 1ère communication = Zinkbestimmung in Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen. 1. Mitteilung

Autor: Potterat, M. / Högl, O.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-982118

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 du zinc dans les denrées alimentaires et les objets usuels

Zinkbestimmung in Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen

Ière communication I. Mitteilung

par *M. Potterat* et *O. Högl*

(Laboratoire du Service fédéral de l'hygiène publique, Berne)

A. Examen critique du dosage du zinc dans le caoutchouc par spectrographie et par la dithizone

par *Marc Potterat*

Introduction

L'article 457 de l'Ordonnance des denrées alimentaires interdit l'emploi de caoutchouc contenant du zinc ou du plomb pour la fabrication de biberons et de suçons. Or il semble que le caoutchouc utilisé dans ce but contienne actuellement du zinc en quantité non négligeable, ce que *Müller* et *Altewischer* ont déjà mentionné en 1944 [1]). Ces deux autres ont également décrit une méthode de dosage du zinc dans le caoutchouc. Celle-ci est toutefois longue et ne permet pas de doser exactement le zinc lorsqu'il est présent en très petite quantité. De ce fait il était intéressant d'examiner des méthodes permettant de doser des quantités minimes de cet élément. Nous avons cherché à y parvenir par la spectrographie ainsi que par la dithizone, et avons choisi deux méthodes aussi différentes pour les raisons suivantes:

La spectrographie, dans l'état actuel de notre équipement, ne nous permet pas de prétendre à une très grande exactitude. Mais elle permet, en plus d'un dosage semi-quantitatif, de procéder à une analyse qualitative poussée, qui peut être très utile dans certains cas. Elle est par contre insuffisante lorsque des résultats précis sont exigés; c'est pour cela que nous dûmes avoir recours à une autre méthode. Or celle-ci, tout en étant aussi simple et exacte que possible, devait n'exiger aucun appareillage spécial, de façon à pouvoir être utilisée partout où le dosage du zinc pourrait être nécessaire pour l'appréciation de denrées alimentaires ou d'objets usuels. Parmi les méthodes entrant en ligne de compte, celle à la dithizone a paru convenir le mieux, car c'est la seule avec laquelle de très petites quantités de zinc peuvent encore être dosées avec une précision suffisante.

A. Dosage semi-quantitatif par spectrographie

Principe. L'analyse de denrées alimentaires par spectrographie d'émission exige que la substance à examiner, qui ne peut être utilisée comme électrodes que dans de rares cas, soit tout d'abord solubilisée. La solution obtenue est ensuite portée sur des électrodes de charbon très pur et évaporée à sec. Après le montage et le centrage des électrodes ainsi imbibées sur l'appareil, on fait passer l'étincelle pendant un temps d'exposition déterminé, constant pour toutes les analyses. Les spectres obtenus ayant 2 mm de haut, on peut en faire de 20 à 30 par plaque.

N'ayant pas de microphotomètre permettant une mesure exacte du noircissement des lignes du zinc, on procède par comparaison. C'est-à-dire qu'à côté du spectre de la solution inconnue on photographie le spectre d'une ou plusieurs solutions étalons. En comparant au projecteur (agrandissement 20 fois) l'intensité des lignes du métal d'un spectre à l'autre, on peut aisément estimer l'ordre de grandeur de la quantité du métal en question.

Appareillage et Montage

Spectrographe «Hilger Medium», montage avec diaphragme intermédiaire.

Distance des électrodes	2 mm
Largeur de la fente	20 μ
Hauteur de la fente	2 mm
Temps d'exposition	8 min

Conditions électriques:

Résistance dans le primaire	300 Ohms
Tension	12 KV
Capacité	5000 cm
Self	0,25 mH

Plaque: Ilford thin film half tone
Développement: 6 minutes dans le révélateur ID2 à 18°.

Fixage: 15 minutes
Lavage: 1 heure
Séchage à l'air

Dimensions des électrodes: ∅ 5 mm, l = 6 mm. Elles sont tenues, pour l'exposition, dans de petites pinces spéciales.

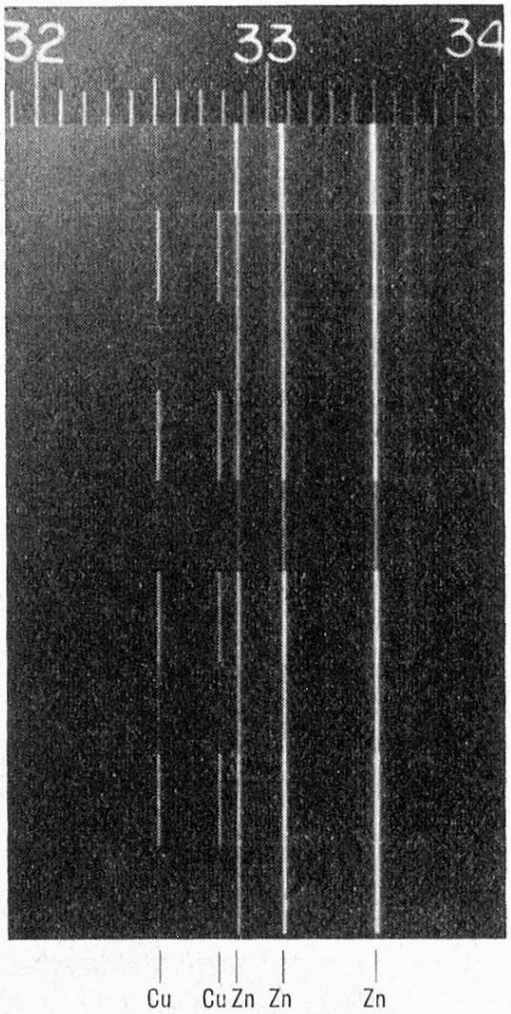
1—2 g de caoutchouc sont pesés exactement et mis dans une capsule de porcelaine de 8 cm de diamètre environ. Après avoir ajouté 2—3 cm^3 d'acide nitrique fraîchement distillé, on chauffe sur une toute petite flamme jusqu'à ce que la masse se carbonise. Il faut faire attention, car la combustion est assez violente et il pourrait facilement y avoir des pertes. Sitôt que la masse est carbonisée complètement, on peut chauffer jusqu'au rouge sombre. On reprend les cendres (qui contiennent encore du charbon) par quelques gouttes d'eau et une ou deux gouttes d'acide nitrique (distillé), évapore à nouveau et recalcine; cette opération doit être répétée aussi souvent que nécessaire. Lorsque les cendres sont bien blanches, elles sont reprises par un peu d'eau distillée et par un peu d'acide nitrique concentré, on chauffe légèrement, filtre et lave suffisamment, puis on évapore à sec le filtrat. Celui-ci contient le zinc que l'on veut doser.

Le résidu d'évaporation est repris par autant de cm^3 d'acide nitrique 0,5 n qu'on a pesé de grammes de caoutchouc (l'acide 0,5 n est préparé à partir de l'acide nitrique concentré distillé). La solution doit être parfaitement claire.

Solutions de comparaison: Celles-ci sont préparées à partir de ZnO purissimum, que l'on a dissout dans de l'acide nitrique, de telle sorte que la solution finale soit 0,5 n en acide. La teneur en Zn de ces solutions est de 1, 0,5 et 0,1 %.

Préparation des électrodes: Les charbons à disposition sont suffisamment purs (exempts de zinc) pour pouvoir être utilisés sans lavage préalable. Il convient seulement de les flamber dans l'étincelle pendant 45" environ avant de les imbiber. Les électrodes sont ensuite disposées sur une plaque chauffante portée à 120—130°. A cette température la solution s'évapore lentement et a le temps de pénétrer dans les pores du charbon. On mesure ensuite avec une micropipette 0,04 cm^3 de solution que l'on porte sur les électrodes chaudes. Cette quantité est identique pour toutes les solutions. Puis on laisse sécher les charbons pendant 1/4 d'heure environ et l'on procède à la prise de vue.

Prise de vue: Pour permettre une comparaison aisée des lignes et de leur intensité, les spectres furent photographiés dans l'ordre donné par la figure ci-contre:



Agrandissement 4 x

Solution étalon à 1 % de zinc

solution inconnue I

solution étalon à 0,5 % de zinc

solution inconnue I

solution étalon à 0,1 % de zinc

solution inconnue II

solution étalon à 0,5 % de zinc

solution inconnue II

solution étalon à 1 % de zinc

Figure

De cette manière il est possible d'analyser quatre solutions inconnues par plaque.

Résultats: Les plaques furent examinées dans un projecteur, l'image des spectres étant agrandie 20 fois. On voit ainsi facilement les différences de noircissement des lignes.

Pour une méthode semi-quantitative la précision obtenue est bonne, car on apprécie sans difficulté une différence de 0,1 à 0,2 % de Zn. Cette précision suffit amplement puisqu'il s'agit de connaître les limites entre lesquelles varie la teneur en Zn.

La méthode spectrographique permet de travailler assez rapidement. Elle a également d'autres avantages:

— La plaque constitue un document qui peut être consulté en tout temps et gardé de nombreuses années.

— A côté du dosage du zinc on peut faire immédiatement une analyse qualitative complète du caoutchouc. On peut ainsi se rendre compte si un autre métal défendu est aussi présent.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Remarque: On pourrait ne pas filtrer la solution inconnue, car les éléments du résidu ne présentent pas de coïncidences avec les lignes du zinc. Ce résidu toutefois forme sur l'électrode une couche qui semble retenir le zinc et l'empêche en partie de se volatiliser. Il s'ensuit un noircissement plus faible des lignes, ce qui mène à des résultats trop bas (voir les essais 5, 7, 9 et 15 du tableau). Cette filtration n'est donc pas indispensable, lorsque la partie insoluble est très faible, mais elle est indiquée lorsque l'insoluble devient un peu volumineux.

B. Dosage quantitatif par la dithizone

Principe: Le zinc donne avec la dithizone, dissoute dans du tétrachlorure de carbone, un dithizonate rouge, qui passe intégralement dans la couche de CCl_4. La solution de dithizone étant verte, on obtient toute une série de couleurs allant du rouge (excès de zinc) au vert (excès de dithizone) en passant par le violet, le gris-violet, le gris et le gris-vert. D'autres métaux donnant toutefois aussi des corps colorés avec la dithizone, il convient de les masquer convenablement, de telle sorte que seul le zinc réagisse (voir *Fischer* et *Leopoldi* [2])[3]).

Il existe pour ce dosage plusieurs méthodes dont la plus précise est celle dite de la teinte sensible [2])[4]). Cette méthode repose sur le principe suivant: dans un premier cylindre on titre la solution inconnue de zinc par une solution de dithizone dans du CCl_4 jusqu'à une des teintes grises. Dans un deuxième cylindre on titre, dans les mêmes conditions, la quantité de dithizone déterminée lors du premier titrage par une solution étalon de zinc jusqu'à ce que la teinte du deuxième cylindre soit équivalente à celle du premier. Cette méthode ne convient que pour des teneurs en zinc ne dépassant pas 30 à 40 gammas. Vu ces faibles quantités il est absolument nécessaire que tous les réactifs soient exempts de zinc.

Préparation de la substance pour l'analyse

a) Solubilisation du caoutchouc. Ce dernier est solubilisé comme pour la méthode spectrographique, avec toutefois les différences suivantes:

— 0,1 à 0,2 g de caoutchouc suffisent amplement pour le dosage.

— La solution finale doit être portée à 50 ou 100 cm^3 (selon la teneur en zinc présumée) avec de l'eau bidistillée.

— Cette solution finale doit être aussi peu acide que possible (dissoudre le résidu d'évaporation avec le minimum d'acide nitrique 0,5 n, p. ex. 1 cm^3, puis diluer).

— La filtration n'est pas nécessaire. Il suffit de laisser l'insoluble se déposer.

b) Extraction du zinc par l'acide acétique. On fait macérer 1 à 2 g de caoutchouc pendant 24 heures dans de l'acide acétique à 4 % (environ 30 à 40 cm^3). Puis on transvase dans un ballon jaugé de 50 cm^3, on lave et on complète au trait avec le même acide. Cette solution est utilisée telle quelle pour le dosage.

Préparation des réactifs

CCl_4: le tétrachlorure est utilisé pour la préparation de la solution de dithizone et aussi lors de la titration. De ce fait il ne doit contenir aucune trace de zinc et doit donc être distillé.

Solution de dithizone à 3 mg dans 100 cm^3: on pèse approximativement 30 mg de dithizone que l'on dissout dans un litre de CCl_4. Il faut remuer assez longtemps jusqu'à ce que la dithizone se soit presque entièrement dissoute. Puis on filtre et on récolte le filtrat dans une bouteille de verre brun. En ajoutant sur cette solution de l'acide sulfureux à 1 % et en maintenant au frais on peut la garder pendant environ 3 semaines.

Acétate de sodium à 5 %: cette solution sert à tamponner le milieu, le pH obtenu étant le plus favorable pour la réaction du zinc.

Prendre de l'acétate de sodium aussi pur que possible et de l'eau doublement distillée. Si un essai à blanc avec la solution de dithizone donne une coloration rose ou rouge, il faut traiter toute la solution avec une dizaine de cm^3 de dithizone et 10 cm^3 de CCl_4; secouer vigoureusement dans une ampoule à décanter et laisser reposer jusqu'à ce que la phase aqueuse soit parfaitement claire. Laisser alors s'écouler la phase CCl_4 et récolter la solution d'acétate de sodium dans un flacon à bouchon rodé. On recommande d'en préparer suffisamment dès le début, par exemple 1 litre.

$Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, 50 g dans 100 cm^3: cette solution sert à masquer les ions autres que le Zn qui pourraient réagir avec la dithizone. Ici également un sel aussi pur que possible et de l'eau doublement distillée ont été utilisés. Il est nécessaire de faire un essai à blanc, et si celui-ci est positif, d'extraire comme décrit pour l'acétate de sodium.

Etalon de zinc: on prépare à partir de ZnO purissimum, dissous dans de l'acide nitrique et de l'eau bidistillée, une solution dix ou cent fois plus concentrée que l'étalon désiré, ce dernier étant ensuite obtenu par dilution.

La teneur en zinc de l'étalon est de 1 gamma par cm^3.

Appareillage

Pour comparer exactement et aisement les teintes, il est nécessaire d'utiliser pour les titrages I et II des cylindres gradués (100 cm^3) de mêmes dimensions et surtout de même diamètre.

En outre un fonds blanc éclairé uniformément rendra d'appréciables services.

Mode opératoire

Titrage I: on introduit dans le premier cylindre gradué X cm^3 ($X \leq 10$ cm^3) de la solution inconnue (contenant jusqu'à 30 gammas de zinc) et (10—X) cm^3 d'eau bidistillée. Puis on ajoute encore 20 cm^3 d'acétate de sodium, 0,5 cm^3 de thiosulfate de sodium et 30 cm^3 de CCl_4.

On titre ensuite par la dithizone jusqu'à teinte gris-neutre, en introduisant le réactif par portions. Celles-ci peuvent être assez grandes au début, mais vers la fin elles ne doivent pas dépasser 0,5 à 1 cm^3. Il est nécessaire d'agiter vigoureusement après chaque addition, de manière aussi uniforme que possible (secouer par exemple 20 fois à une cadence donnée). On observe la couleur de la couche de dithizone lorsque celle-ci est parfaitement claire.

Titrage II: on introduit dans le deuxième cylindre 10 cm^3 d'eau distillée, 20 cm^3 d'acétate de sodium, 0,5 cm^3 de thiosulfate de sodium, 30 cm^3 de CCl_4 et le nombre de cm^3 de dithizone trouvés lors du titrage I.

Puis on titre ce mélange par la solution étalon de zinc en introduisant le réactif par portion comme ci-dessus et en agitant après chaque adjonction. On titre jusqu'à ce que la teinte des deux cylindres soit identique (le fait que l'on n'ait pas atteint ou dépassé lors du premier titrage le gris-neutre est sans effet sur le résultat, puisque l'on compare lors du deuxième titrage les cylindres entre eux).

Exemple: on a pesé exactement 0,100 g de caoutchouc, que l'on a solubilisé comme indiqué ci-dessus, et porté à 50 cm^3. On en a pipetté 5 cm^3 que l'on a titré par la dithizone. Trouvé: 12 cm^3 de dithizone (Titrage I).

Puis on a titré 12 cm^3 de dithizone par la solution étalon de zinc (1 gamma de zinc par cm^3) et l'on a trouvé 10,0 cm^3 (Titrage II).

Il s'ensuit que 5 cm^3 de solution inconnue contiennent 10 gammas de zinc, et 50 cm^3 100 gammas de zinc.

Le caoutchouc contient donc 0,1 % de zinc.

Observations

La quantité de solution tampon fut fixée une fois pour toutes. Ceci est possible du fait que la solubilisation est effectuée dans des conditions rigoureusement semblables pour n'importe quel produit. On a tenu compte toutefois des variations qui pourraient se produire dans le pH des solutions (par exemple cendres plus ou moins alcalines, etc.). Cette quantité fut déterminée pour 10 cm^3 de solution inconnue de la manière suivante *(Fischer et Leopoldi):*

A 10 cm^3 de la solution inconnue on ajoute de la solution d'acétate de sodium jusqu'à ce que le rouge congo vire au rouge. Cette quantité d'acétate, plus un excès d'acétate équivalent à la moitié du volume total obtenu lors du titrage ci-dessus, suffisent à conférer à la solution un pH convenable, même si l'on n'utilise pour l'analyse proprement dite qu'un volume de solution inconnue inférieur à 10 cm^3.

On a fixé de même la quantité de l'agent servant à masquer les ions métalliques génants. Elle est calculée de telle sorte qu'un assez grand excès de ces ions par rapport au zinc est rendu inopérant. Si toutefois cette quantité ne devait pas suffire, ce que l'on remarque à la couleur de la solution, qui a pris une autre teinte, on pourrait la doubler sans inconvénient et même, dans des cas extrèmes, la quadrupler. Il est nécessaire alors d'agiter plus longtemps, car la réaction du zinc est notablement ralentie.

Il n'est pas nécessaire d'établir le titre de la dithizone, et ceci pour différentes raisons:

— ce titre est instable et il serait indispensable de le refaire chaque jour,

— on perdrait l'avantage qu'il y a de comparer les deux cylindres entre eux, et avec cela la précision de la méthode serait considérablement abaissée.

Résultats

Pour établir la précision de la méthode on a effectué quelques essais de dosage avec adjonction, avant calcination, de zinc en quantité connue. Les résultats de ces essais sont rassemblés dans le tableau ci-dessus:

Tableau 1

No	Zn trouvé en %	Zn trouvé — Zn caoutchouc en %	Zn ajouté en %	Différence relative en %	Différence absolue en %
1	0,01	—	—	—	—
2	0,27	0,26	0,25	+ 0,01	+ 4
3	0,50	0,49	0,50	— 0,01	— 2
4	0,76	0,75	0,75	0	0
5	1,00	0,99	1,00	— 0,01	— 1

On peut conclure des chiffres ci-dessus que la précision obtenue est excellente. Pour obtenir ces résultats il faut toutefois faire attention à ce que la quantité de zinc présent soit toujours de l'ordre de 5—10 gammas. Si l'on respecte ces données, la coloration de la couche du CCl_4 permet une comparaison aisée.

Le cas peut se présenter toutefois où le zinc à titrer est inférieur à 5 gammas. Il faut alors diminuer suffisamment la couche de CCl_4 dans les deux cylindres de façon à avoir une couleur encore assez forte pour permettre de différencier aisément les teintes. Dans le cas contraire il faut augmenter la couche de CCl_4 dans les deux cylindres pour retrouver les mêmes conditions de couleur que ci-dessus.

En outre la précision de la méthode n'est pas influencée par la présence d'autres métaux, puisque ceux-ci sont masqués en grande partie. Quelques essais avec un excès de cuivre par rapport au zinc ont démontré que la quantité de

thiosulfate était suffisante pour nos analyses. De plus on n'a pas décelé dans les spectres du caoutchouc les métaux (Co, Pd, Sn et Ni) qui, lorsqu'ils sont en assez grand excès, ne sont pas masqués par le thiosulfate mais seulement par le KCN (voir *Fischer* et *Leopoldi*, Z. anal. Chem. **107**, page 267).

Applications

Dosage du zinc dans le caoutchouc

Les résultats de l'analyse de divers caoutchoucs sont rassemblés dans le tableau 2, avec indication de l'aspect extérieur des biberons. La concordance entre les résultats obtenus par le spectrographe et par la méthode à la dithizone est bonne, à part les échantillons 5, 7, 9 et 15 qui présentent des résultats spectrographiques trop bas. Cela provient, comme il a été dit plus haut, de ce que les solutions de base ne furent pas filtrées.

Tableau 2

No	Apparence	Spect. % de Zn	Dithizone % de Zn
1	Jaune, translucide	0,5	0,44
2	brun, translucide	1,0	0,95
3	jaune-brun, translucide	« 0,1	0,01
4	jaune, translucide	0,2	0,23
5	rouge, opaque	0,1	0,28
6	jaune, translucide	0,3	0,28
7	rouge, opaque	0,1	0,25
8	jaune, translucide	0,3	0,33
9	blanc, opaque	0,1	0,28
10	brun, translucide	0,4	0,46
11	jaune-brun, translucide	0,2	0,20
12	jaune, opaque	0,6	0,44
13	jaune-brun, translucide	traces	0,014
14	jaune et brun, opaque	0	0,002
15	noir, opaque	>1	8,0

Dosage du zinc extrait par l'acide acétique à 4 %

On a aussi examiné la solubilité du zinc par traitement du caoutchouc par l'acide acétique à 4 % pendant 24 heures à la température ordinaire[5]). On a laissé macérer ainsi 1 g de caoutchouc dans cette solution, puis, une fois le traitement terminé, on a lavé et porté le tout à un volume déterminé, en l'occurrence 50 cm^3.

De ces 50 cm³ on a pipetté 5 ou 10 cm³ que l'on a utilisés directement pour la mesure, sans calcination préalable. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3

No	Teneur en Zn (%) du caout.	Zn dissous hors du caout. (%)	Zn dissous p. r. au Zn total (%)	Poids des biberons gr.	Zn total mgr.	Zn dissous mgr.
2	0,95	0,0022	0,23	10,89	103,5	0,24
4	0,23	0,0083	3,6	6,52	15,0	0,54
10	0,46	0,0021	0,46	7,26	33,4	0,15

Dosage du Zn dans divers aliments

Il était aussi intéressant de chercher à appliquer le dosage par la dithizone à d'autres produits que le caoutchouc. La méthode décrite pour ce dernier peut être utilisée sans changement.

Lait condensé: on en a pesé exactement 1 g, que l'on a solubilisé comme le caoutchouc, en n'utilisant toutefois que de très peu d'acide nitrique au début.

Lait en poudre: 1 g fut pesé exactement et traité comme le lait condensé.

Vin: on a évaporé 20 cm³ à sec, et l'on a repris le résidu par 1 à 2 gouttes d'acide nitrique et un peu d'eau bidistillée. On évapore à nouveau à sec et l'on calcine. On procède ensuite comme indiqué ci-dessus.

Jus de fruit: 20 cm³ de ce produit ont été traités comme le vin.

Les résultats suivants ont été obtenus:

Lait condensé	:	1,04 mg %
Lait en poudre	:	2,5 mg %
Vin	:	6,1 mg %
Jus de fruit	:	4,8 mg %

Ces quelques essais ne furent effectués qu'à titre d'orientation. L'analyse de denrées alimentaires par cette méthode quant à leur teneur en zinc fera l'objet d'une publication ultérieure.

B. Diskussion der Resultate

von *Otto Högl*

In der vorstehenden Arbeit hat *M. Potterat* zwei Methoden der Zinkbestimmung, einerseits mittels Emissions-Spektrographie, andererseits colorimetrisch mit Hilfe von Dithizon, ausgearbeitet. Die spektrographische Methode bietet den Vorteil der Schnelligkeit und lässt erkennen, ob neben Zink noch andere unerwünschte Metalle im Gummi enthalten sind. Zudem kann die photographische Aufnahme stets als Beleg für spätere Nachprüfung dienen. In Ermangelung eines Mikrophotometers liess dagegen die Präzision bei unseren Bestimmungen zu wünschen übrig. Es ergaben sich also Werte, die über die Grössenordnung, nicht aber über die exakte Menge Aufschluss gaben.

Die Dithizon-Methode[2][3]) bietet demgegenüber den Vorteil äusserster Empfindlichkeit und — in der oben entwickelten Anwendung der sogenannten «Mischfarbe» — auch beträchtliche Präzision. Die grosse Schärfe der Bestimmung — 0,1—0,2 γ bewirken noch eine bemerkbare Farbveränderung — gestattet es, von sehr geringen Materialmengen auszugehen, was natürlich das Verfahren der Vorbereitung der Proben sehr stark abkürzt und auch sonstige Vorteile bietet. Bezüglich Details der Ausführung beider Methoden sei auf die Arbeit von *M. Potterat* verwiesen.

Den Anlass zu diesen Untersuchungen gaben die Publikationen einiger ausländischer Autoren[1]) sowie die Mitteilungen von Schweizer Firmen, wonach die heutigen synthetischen Gummisorten stets Zink als Reste der bei der Fabrikation benützten Katalysatoren enthalten sollten. Der einschlägige Art. 457 der Eidg. Lebensmittelverordnung verbot demgegenüber die Verwendung zinkhaltigen Gummis für die Herstellung von Mundstücken für Saugflaschen, Gummizapfen und Warzenhütchen für die Kleinkinderernährung.

Während nun die Tabelle II zeigt, dass in Naturgummi (Nr. 14) tatsächlich nur Spuren von Zink enthalten sind, weisen alle im Handel erhobenen Gummiartikel grössere oder geringere Mengen von Zink auf (0,014—8 %). Da es, in Anbetracht der Resultate, unmöglich erschien, eine absolut zinkfreie Gummimasse vorzuschreiben, musste eine Maximalgrenze festgelegt werden, die noch absolute Unschädlichkeit verbürgte und dennoch den praktischen Verhältnissen Rechnung trug. In Deutschland war diese Grenze im Jahre 1944 auf 1 % festgelegt worden[1]). In Anbetracht der Tatsache, dass gut $^4/_5$ der von uns geprüften Gummisauger weniger als 0,5 % Zink aufwiesen und nur ausnahmsweise bei zum Teil schon äusserlich minderwertigen Qualitäten (Kriegs-Ersatzgummi), höhere Gehalte auftraten, konnte ein Zinkgehalt von unter 0,5 % in solchen Waren als technisch möglich angesehen werden. War aber diese Menge wirklich unschädlich, konnte sie insbesondere für das empfindliche Kleinkind als gänzlich ungefährlich gelten?

In grösserer Menge erzeugt Zink nachgewiesenermassen Gesundheitsschäden. Zahlreich sind die Fälle, in welchen Zink, von galvanisierten Gefässen stammend, in saure Lebensmittel, wie z. B. Fruchtsäfte, Konzentrate und dgl. überging und zu — meist leichten — Verdauungsstörungen Anlass gab. Wir verweisen auf die Berichte über die Durchführung der Lebensmittelkontrolle in der Schweiz in den Jahren 1944—47 [6-9]), wo mehrfach Beanstandungen erwähnt werden.

Nach *E. Rost* [10]) ist eine Menge von 0,6—2,0 g Zinksulfat (entsprechend 140—450 mg Zink) brechenerregend, was mit der Angabe von *Wieser* [8]) in Einklang steht, welcher Gesundheitsstörungen nach Genuss von Süssmost feststellte, in welchem 880 mg Zink im Liter enthalten waren. Da hierbei wohl etwa eine Menge von 2—3 dl genossen wurde, kommen wir auch hier auf 175—260 mg, die schädlich wirkten. Geringere, die Schleimhäute nicht ätzende Mengen, scheinen kaum schädlich zu sein. Jedenfalls ist weder ein Übergang von Zink ins Blut, noch eine Kumulation und damit chronische Giftwirkung nachgewiesen.

Bezogen auf die Gummisauger, ist es nun einleuchtend, dass selbst bei langem Gebrauch eines solchen, wobei sich die Zinkabgabe auf viele Tage oder Wochen verteilt, nur ein geringer Anteil des in der Gummimasse enthaltenen Zinks zur Aufnahme gelangen wird. An einem einzelnen Tage wird es sich um einen noch viel kleineren Bruchteil handeln. Um irgendwelche Anhaltspunkte zu haben, wandten wir die für andere Schwermetalle übliche Methode — das Einlegen in 4 %ige Essigsäure für eine Dauer von 24 Stunden — an. Die Ergebnisse sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Um zu einer richtigen Beurteilung dieser Werte zu gelangen, muss darauf hingewiesen werden, dass, wie oben dargelegt, grössere Zinkmengen zwar deutlich gesundheitsschädlich wirken, dass jedoch ein immerhin nicht unwesentlicher Betrag in unserer täglichen Nahrung stets vorkommt (12—20 mg[11])) und dass eine gewisse tägliche Zinkaufnahme lebensnotwendig ist [12]).

Auffällig ist beispielsweise, dass Milch relativ stark zinkhaltig ist (3 bis 4 mg/Liter). *Scoular* [13]) schätzt den Tagesbedarf des Kleinkindes auf 0,3 mg Zink pro kg Körpergewicht: bei einem Gewicht von 3—4 kg (Neugeborenes) beträgt diese Menge demnach bereits zirka 1 mg.

Wie hoch sind nun, damit verglichen, die effektiv in einem Gummisauger enthaltenen Mengen und wieviel kann davon resorbiert werden?

Rechnen wir mit der von uns als Höchstgrenze vorgeschlagenen Menge von 0,5 % Zink in der Gummimasse, so ergeben sich, bei Annahme des relativ hohen Gewichtes von 10 g für einen Sauger total 50 mg Zink.

Davon ist, selbst mit relativ rigorosen Mitteln (4 %ige Essigsäure in 24 Stunden) nur eine Menge von höchstens 0,01 % = 1 mg aus 10 g Gummimasse, in Lösung zu bringen. Zum Teil waren die Mengen noch viel geringer (0,2 mg). Dabei ist als sicher anzunehmen, dass der Speichel des Säuglings noch wesentlich weniger agressiv wirken wird. Jedoch schon mit den Essigsäure-Werten be-

finden wir uns unter der Menge, die vom Säugling mit rund 500 cm^3 Milch täglich aufgenommen wird (1,5—2 mg). Die nachweisbar schädliche Menge ist aber rund 100 bis mehrere 100 mal höher. Selbst wenn eine Summation der verschiedenen hier erwähnten Mengen in Rechnung gestellt wird, können in Anbetracht der fehlenden kumulativen Wirkungen von Zink im menschlichen Körper keinerlei Bedenken gegen die angenommene Grenze von 0,5 % Zink in Gummimasse geltend gemacht werden. Wir haben schon in dieser Arbeit versucht, die Dithizon-Methode zur Zinkbestimmung auf andere Produkte als Gummi anzuwenden, was in ausgezeichneter Weise gelang. Wir beabsichtigen, die Untersuchungen über die Rolle des Zinks in Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen fortzuführen. Wir möchten es nicht unterlassen, Herrn *Hans Vogel*, Kantonschemiker, Glarus, und Frl. *Erna Högl*, Apothekerin in Bern, unseren besten Dank für die Überlassung einiger Muster von Gummiwaren auszusprechen.

Résumé

Au point de vue pratique l'analyse de 13 tétines et de 2 caoutchoucs montre que leur teneur en Zn n'est pas négligeable. Le petit tableau ci-dessous résume la situation:

au dessous de 0,1 % de zinc	3	=	20,0 %
de 0,1 à 0,5 %	10	=	66,6 %
de 0,5 à 1,0 %	1	=	6,7 %
au dessus de 1 %	1	=	6,7 %

Le zinc, selon *Müller* et *Altewischer*, est un élément dont la présence semble indispensable lors de la fabrication du caoutchouc; il fonctionnerait comme activateur. Or sa teneur, pour la plupart des caoutchoucs, ne dépasse pas 0,5 %. De plus la quantité de zinc dissoute par l'acide acétique à 4 % est très faible, puisqu'elle ne représente, dans le cas le plus défavorable, que 8,3 mg pour 100 g de caoutchouc. Il faut en outre considérer le fait que cette attaque, qui dure 24 heures, est beaucoup plus violente que celle causée pendant quelques minutes par les aliments et par la salive du nourrisson. Il semble que l'on puisse conclure qu'un caoutchouc qui ne contient pas plus de 0,5 % de Zn soit sans aucun danger pour la santé de l'enfant.

Au point de vue analytique la méthode spectrographique permet d'obtenir rapidement une indication assez précise de la teneur en zinc du caoutchouc et de divers autres produits. Sans microphotomètre elle ne peut pas fournir des résultats très précis, mais elle a par contre le grand avantage de donner immédiatement une image de la composition de la cendre.

La méthode de dosage par la dithizone donne par contre des résultats d'une très grande précision; elle est très sensible puisqu'elle permet de doser jusqu'à quelques gammas de zinc. Elle peut être appliquée à n'importe quel produit, est très rapide, simple et ne requiert qu'un matériel restreint.

Zusammenfassung

Vom praktischen Standpunkt aus betrachtet, zeigt die Analyse von 15 Gummisaugern, dass deren Zinkgehalt nicht unbedeutend ist. Folgende kleine Tabelle gibt eine summarische Übersicht der Verhältnisse

	Stück	
Unter 0,1 % Zink	3	20,0 %
0,1—0,5 % Zink	10	66,6 %
0,5—1,0 % Zink	1	6,7 %
über 1,0 % Zink	1	6,7 %

Nach *Müller* und *Altewischer* ist die Beigabe von Zink bei der Fabrikation von Kautschuk nicht zu umgehen, da dieses Metall als Katalysator zu wirken habe. Der Gehalt überschreitet immerhin bei den meisten Gummiarten 0,5 % nicht. Durch 4 %ige Essigsäure wird zudem nur ein geringer Teil, im ungünstigsten von uns geprüften Fall 8,3 mg pro 100 g Gummi, herausgelöst. Der Angriff durch die Essigsäure, welcher im Verlaufe von 24 Stunden vor sich geht, ist sicherlich nicht stärker als derjenige durch nahezu neutrale Lebensmittel (wie Milch) oder durch den Speichel des Säuglings. Jedenfalls liegt die tägliche Zinkaufnahme durch die normale Nahrung, ja sogar die physiologisch benötigte Zinkmenge, beträchtlich höher als die unter den untersuchten Verhältnissen mögliche Resorption aus einem Gummisauger. Die nachweisbar schädliche Menge Zink liegt mehr als 100mal höher, so dass gegen einen Gehalt von 0,5 % in Gummimassen keinerlei Bedenken erhoben werden können.

Vom analytischen Standpunkt aus betrachtet, bietet die spektrographische Methode den Vorteil der Schnelligkeit. Ohne Mikrophotometer sind die Resultate jedoch nicht sehr genau. Andererseits besteht ein grosser Vorteil dieser Methode darin, dass ein allgemeines Bild der Aschen-Zusammensetzung erhalten wird.

Die Bestimmung mit Hilfe von Dithizon zeichnet sich durch sehr grosse Präzision aus. Sie ist äusserst empfindlich und gestattet den Nachweis von Bruchteilen eines γ Zink. Ausser auf Gummi ist sie auf beliebige Produkte anwendbar. Mit wenigen und einfachen Geräten ist eine rasche, einfache und sehr exakte Arbeit möglich.

Littérature

[1]) *Müller* und *Altewischer*, Dtsch. LM-Rundschau, Nr. 13 14, 49 (1944).
[2]) *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Z. Anal. Chem. **107**, 241 (1936).
[3]) *G. Charlot* et *D. Bézier*, Méthodes modernes d'analyses quantitative, 1945, p. 184, 366.
[4]) *H. Grubitsch* et *J. Sinigoj*, Z. anal. Chem. **114** 30 (1938).
[5]) Manuel suisse des denrées alimentaires, IV Ed., p. 413.

[6]) Diese Mitt. **35**, 315 und 317 (1944).
[7]) Diese Mitt. **36**, 98 (1945).
[8]) Diese Mitt. **37**, 283 (1946).
[9]) Diese Mitt. **38**, 408 (1947).
[10]) *E. Rost*, Handbuch der Lebensmittelchemie I, 1076.
[11]) *R. E. Rutz*, The Normal Occurrence of Zinc in Biolog. Materials J. Indust. Hyg. **8**, 177 (1926). Zit. n. Handb. of Nutrition Americ. med. Ass. 1943.
[12]) Todd, Elvehjem, Hart, Zinc in the Nutrition of the Rat. Am. J. Physiol. **107**, 146 (1934). Zit. n. Handb. of Nutrition der Americ. med. Assoc. 1943, S. 167. Daselbst zahlreiche weitere Zitate.
[13]) *F. Scoular*, A quantitative Study (spectrographic) of Zinc in Nutrition J. Nutr. **17**, 103 (1939).

Berichtigungen zu der Arbeit: Zur Frage der Bedeutung des Fluors für die Zähne

von *Th. von Fellenberg*

Diese Mitt. **39**, 124 (1948)

Es haben sich leider eine Anzahl Fehler eingeschlichen, welche zum Teil darauf zurückzuführen sind, dass gegen Schluss der Arbeit zu rasch gearbeitet worden ist.

1. S. 136, Z. 10 muss stehen:
   «HCl-Th-Lösung: Durch Verdünnen von 20 cm³ 0,01n-Thoriumnitratlösung und 75 cm³ n-HCl zum 1» statt «16 cm³ 0,01n-Thoriumnitratlösung und 37,5 cm³ n-HCl».

2. Die nachträglich während des Druckes eingeschobenen Trink- und Mineralwässer des aargauischen Tafel- und Kettenjura auf S. 152/3 und 157 sind infolge der fehlerhaften Vorschrift um zirka 30 % zu niedrig ausgefallen. Sie müssen durch folgende Werte ersetzt werden: