

Modification de la méthode de dosage du diphényle dans les agrumes par chromatographie en phase gazeuse

Autor(en): **Vogel, J. / Deshusses, J.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **56 (1965)**

Heft 3

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982200>

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.

Modification de la méthode de dosage du diphényle dans les agrumes par chromatographie en phase gazeuse

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

Dans un mémoire précédent (1), nous avons proposé de doser par chromatographie en phase gazeuse le diphényle contenu dans les agrumes et les papiers qui entourent ces fruits.

L'appareil dont nous nous étions servis était le Perkin-Elmer modèle 116 muni d'un détecteur à thermistance.

Le système de détection à ionisation de flamme étant d'une sensibilité beaucoup plus grande, son adoption nous a permis de simplifier considérablement la méthode que nous avons décrite.

L'appareil que nous utilisons actuellement est l'Aerograph Hy-F1, modèle 600 c mais il va sans dire que n'importe quelle autre marque d'appareil équipé d'un système à ionisation de flamme peut être adopté en choisissant la colonne convenable.

Principe de la méthode

Le diphényle est séparé par distillation en milieu légèrement acide, il est retenu par passage du distillat, en système continu, à travers une couche de cyclohexane. Après interruption de la distillation, le cyclohexane est amené à un volume de 10 ml. Deux microlitres de la solution de cyclohexane sont injectés dans l'appareil.

Appareils

Appareil à distiller. L'appareil est identique à celui que nous avons utilisé et décrit précédemment.

Aerograph Hy-F1, modèle 600 c, muni d'un détecteur à ionisation de flamme.
Évaporateur rotatif sous vide.

Solutions

Acide sulfurique concentré.

Produit anti-mousse 424 de Rhône-Poulenc.

Cyclohexane.

Solution étalon de diphényle à 10 mg/ml dans le cyclohexane.

Extraction du diphényle

Mode opératoire

Peser environ 400 g de fruit, détacher l'écorce, peser l'écorce puis la couper en petits fragments. Introduire cette prise dans le ballon rodé de l'appareil à distiller, ajouter de l'eau distillée de manière à avoir un volume total de 500 ml environ. Ajouter 1 ml d'acide sulfurique concentré et quelques gouttes de produit anti-mousse.

S'il s'agit d'analyser le papier qui sert à envelopper les fruits, opérer de manière identique en effectuant une prise de 5 à 8 feuilles dont on a déterminé la surface et que l'on coupe en petits fragments.

Verser de l'eau distillée dans le perforateur jusqu'à ce que le niveau de l'eau dépasse nettement l'embranchement inférieur du tube latéral puis 10 ml de cyclohexane. Adapter le ballon et le réfrigérant au perforateur. Porter à l'ébullition assez vive durant deux heures.

Après refroidissement, laisser couler l'eau contenue dans le perforateur. Sécher le robinet d'écoulement à l'aide d'un fragment de papier filtre. Laisser couler le cyclohexane dans un flacon jaugé de 10 ml. Durant le fonctionnement de l'appareil, le volume du cyclohexane introduit au départ dans le perforateur a un peu diminué. Compléter le volume au trait de jauge en laissant couler goutte à goutte du cyclohexane le long des parois de l'extracteur.

La solution ainsi obtenue est prête pour la chromatographie en phase gazeuse.

Chromatographie

Colonne	10 % d'Apiezon «L» sur chromosorb W, 80/100 mesh
Dimensions	Diamètre: 1/8 inch; longueur: 5 ft
Température	195 °
Gaz porteur	Azote
Débit du gaz	25 ml/minute
Quantité injectée	2 µl

Dans les conditions fixées, le diphényle présente un temps de rétention de 6,2 minutes et l'ortho-phénylphénol de 10,5 minutes.

Dosage

Effectuer un premier chromatogramme de la solution de cyclohexane. Prélever ensuite 5 ml de cyclohexane, ajouter une quantité connue de diphényle sous forme d'un volume déterminé de la solution étalon dans le cyclohexane. Effectuer un second chromatogramme.

Si l'adjonction est de 0,1 ml de la solution étalon à 5 ml de cyclohexane, la quantité correspondante est de 5 ppm lorsque la prise de départ est de 400 g de fruit.

Calcul

Appliquer la formule suivante qui tient compte de l'augmentation du volume de la solution:

$$X = \frac{E \cdot S_1}{(1 + V) S_2 - S_1}$$

S_1 = Surface du pic du diphényle obtenu sur le premier chromatogramme.

S_2 = Surface du pic du diphényle après étalonnage interne.

V = Volume de solution étalon ajouté par ml de solution de cyclohexane à analyser.

E = Mg de diphényle étalon ajouté par ml de solution à analyser.

X = Quantité en mg de diphényle présent dans 1 ml de solution à analyser.

Analyse de routine

Une détermination semi-quantitative peut être faite très simplement en prélevant directement dans le perforateur, à l'aide de la seringue d'injection, 2 μ l de la solution de cyclohexane que l'on chromatographie. On compare le chromatogramme obtenu avec celui d'une solution étalon de diphényle. L'analyse est ainsi réduite à un minimum de manipulations tout en donnant une bonne approximation de la quantité de diphényle présente dans l'échantillon analysé.

Résultats

Fruits	Diphényle ppm	o-Phénylphénol ppm
Oranges Moro FC, Catane	0	0
Oranges Moro, Sicile	0	0
Oranges sanguinelle, Maria di Licodia	0	0
Oranges Bani, Italie	0	0
Oranges Paterno Facchin, Italie	0	0
Oranges Sucro, Espagne	0	0
Oranges Sagunto, Espagne	0	0
Oranges, Jaffa	44,5	0
Mandarines Dona Lola, Sicile	4,7	0
Clémentines Lentini, Italie	0	0
Clémentines, Espagne	0	0
Grape-fruit, Jaffa	31,0	0
Citron Licodia, Italie	23,5	0
Citron Jaffa	33,5	0

<i>Jus de fruit</i>	Diphényle ppm	o-Phénylphénol ppm
Grape-fruit, Jaffa	0	0
Orange, Jaffa (Mondial)	0	0
Orange, Jaffa (National Fit)	0	0
Lemon juice, Jaffa	0	0

Papiers	Diphényle mg/dm ²	o-Phénylphénol mg/dm ²
Oranges Paternos Facchin	0	0
Oranges sanguinelle Maria di Licodia	0	0
Oranges C. A. B., Sicile	2,46	0
Oranges Edelsaft, Espagne	0	0
Citrons, Jaffa	0,18	

Recherche et dosage du diphényle dans les boissons alcooliques à base d'extraits d'écorce d'orange (apéritifs et liqueurs)

La présence d'alcool en quantité notable ne permet pas l'emploi du perforateur pour séparer le diphényle. On doit, dans ce cas, procéder à une extraction directe dans une ampoule à décanter en utilisant le cyclohexane comme solvant. Le dosage est ainsi rendu possible même si le liquide présente un degré alcoolique très élevé.

Mode opératoire

Introduire 100 ml de l'échantillon à analyser dans une ampoule à décanter de 250 ml. Ajouter 20 ml de cyclohexane, agiter énergiquement durant 2 à 3 minutes. Laisser séparer les phases et recueillir le cyclohexane dans un Erlenmeyer de 100 ml. Dans certains cas, il peut se former une émulsion tenace qui nécessite alors une centrifugation pour être rompue. Répéter encore deux fois l'extraction avec deux nouvelles portions de 20 ml de cyclohexane. Laver finalement l'ampoule à décanter avec un peu de cyclohexane et l'ajouter aux extraits réunis dans l'Erlenmeyer de 100 ml. La solution de cyclohexane est ensuite séchée en la laissant en contact quelques minutes avec un peu de sulfate de sodium anhydre. Filtrer cette solution dans un ballon de 250 ml et laver le sulfate de sodium avec un peu de cyclohexane. Adapter le ballon à un évaporateur rotatif et évaporer le solvant sous la vide en maintenant la température à 50 ° environ. Réduire ainsi la solution à un faible volume (de l'ordre de 5 ml environ). L'évaporation totale du solvant doit être évitée du fait de la volatilité assez grande du diphényle.

Transvaser la solution dans un flacon jaugé de 10 ml et compléter au trait de jauge en lavant le ballon avec plusieurs portions de cyclohexane. Cette solution est ainsi prête pour la chromatographie dans les conditions précédemment données.

Les essais effectués ont montré que l'extraction faite dans ces conditions est quantitative. La quantité minimum de diphényle encore décelable est de l'ordre de 0,5 ppm.

Résumé

Nous proposons une méthode de dosage du diphényle contenu dans les agrumes et dans les papiers qui entourent ces fruits par chromatographie en phase gazeuse.

La méthode consiste à séparer le diphényle par distillation des écorces ou du papier en présence d'eau et à retenir le diphényle dans un appareil à distillation de construction spéciale par du cyclohexane. Après distillation, le cyclohexane est amené à un volume déterminé puis une partie aliquote de la solution de cyclohexane est injectée dans un appareil équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, dans des conditions précisées dans le mémoire.

Nous proposons une méthode de dosage du diphényle dans des boissons alcooliques (apéritifs, liqueurs etc.) préparées avec des extraits d'écorce d'orange. Elle consiste à extraire directement le diphényle dans le liquide par agitation avec du cyclohexane. Une partie aliquote de la solution de cyclohexane est injectée dans l'appareil.

Zusammenfassung

Es wird eine gaschromatographische Methode zur Bestimmung von Diphenyl in Zitrusfrüchten und deren Umhüllungen angegeben. Das Diphenyl wird durch Destillation mittels Wasser von den Schalen und dem Papier getrennt und in einer speziell hierfür konstruierten Apparatur in Cyclohexan absorbiert. Das Cyclohexan wird auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, und ein aliquoter Teil der Lösung in einem mit Flammendetektor ausgestatteten Gaschromatographen analysiert.

Es wird ferner eine Methode zur Bestimmung von Diphenyl in alkoholhaltigen Getränken (Aperitif, Likör etc.), die mit Extrakten von Orangenschalen hergestellt wurden, vorgeschlagen. Das Diphenyl wird durch Ausschütteln des Getränkes mit Cyclohexan direkt extrahiert. Ein aliquoter Teil der Cyclohexan-Lösung wird in einem Gaschromatographen analysiert.

Summary

A method for the determination of diphenyl in citrus fruits and wrapping paper by means of gas chromatography is described. The diphenyl is first distilled in presence of water and taken up in cyclohexane; finally a part of the cyclohexane solution is gas chromatographed. In alcoholic drinks diphenyl is directly extracted with cyclohexane and part of the cyclohexane solution is gas chromatographed.

0,5 p. p. m. diphenyl may still be detected by this method.

Bibliographie

1. J. Vogel et J. Deshusses: *Ces Travaux* 55, p. 84 (1964).