

son humidité a été utilisée depuis deux ans et demi dans le laboratoire d'une usine beurrière de Normandie. Quelques améliorations de détails y ont été apportées peu à peu qui lui donnent une valeur égale à celle des méthodes butyrométriques sur le plan technique et sur celui de la précision. Les avantages économiques sont évidents.

Résumé.

Le principe de cette méthode a été indiqué au VIII^e Congrès International des Industries Agricoles (Bruxelles, 1950).

En vue de son application industrielle et pour augmenter son efficacité, des modifications ont été apportées au mode opératoire : en particulier, une étuve à émission d'infra-rouge par corps noir a été mise au point elle permet une dessiccation rapide, complète et homogène des échantillons de crème.

Les résultats statistiques portant sur un nombre considérable d'analyses effectuées comparativement avec cette méthode et la méthode butyrométrique Koehler-Bacot sont consignés dans le rapport. Ils montrent la possibilité de l'utiliser sur le plan industriel au même titre que les méthodes butyrométriques.

Les avantages économiques de son emploi qui ressortent de ces trois années d'expériences, sont également très importants.

LE DOSAGE DES MÉTAUX ET DES MÉTALLOIDES DANS LES PRODUITS LAITIERS (1)

(Un nouvel appareil pour la minéralisation sulfonitrique)

par

JEAN PIEN

La technique de minéralisation classique en fiole d'attaque ouverte présente un certain nombre d'inconvénients dont les principaux sont les suivants :

1. Les substances volatiles formées pendant l'attaque sont perdues et si l'élément que l'on se propose de doser est lui-même volatil ou transformé au cours de la minéralisation en composés volatils, le dosage n'a plus aucun sens ;

2. La durée totale de l'attaque (surtout s'il s'agit d'une minéralisation sulfo-nitrique) est généralement très longue par suite de la nécessité où l'on se trouve de laisser refroidir la fiole d'attaque avant chaque nouvelle affusion d'acide nitrique ;

(1) Mémoire présenté au XIV^e Congrès Internat. de Laiterie. Rome, sept. 1956.

3. La prise d'essai soumise à la minéralisation n'est pas à l'abri de contaminations métalliques ou autres par l'atmosphère, surtout pendant les périodes de refroidissement de la fiole d'attaque ;

4. Le dégagement de vapeurs acides dans la sorbonne et dans le laboratoire est pratiquement inévitable avec l'attaque en fiole ouverte.

Dans le but de remédier à ces inconvénients, notamment au premier qui est, de beaucoup, le plus grave, plusieurs auteurs ont suggéré l'emploi de dispositifs permettant la récupération des produits entraînés par les vapeurs au cours de l'attaque sulfonitroperchlorique (FABRE et KAHANE [1] [2], KAHANE [3]), de l'attaque sulfoperhydrique (TRUFFERT [4]) ; un autre appareil, dérivé de celui de TRUFFERT a été proposé par NAVELLIER [5], pour le dosage du soufre total dans les moûts et jus de fruits sulfités par minéralisation nitrique et comporte une double alimentation permettant de travailler en milieu fortement oxydant.

Ces divers dispositifs sont d'un emploi général et peuvent être utilisés avec succès dans tous les cas courants de minéralisation par voie humide. Ils constituent donc un progrès capital sur la technique classique de minéralisation en fiole ouverte.

Cependant, nous croyons pouvoir dire que leur emploi présente encore quelques inconvénients qui sont les suivants :

— La réintroduction du distillat dans la fiole d'attaque n'est pas automatique et nécessite une interruption de la minéralisation ;

— Le distillat n'est pas à l'abri des contaminations métalliques ou autres dues à l'atmosphère ;

— Les vapeurs non condensables (SO^2 par exemple) se répandent dans le local ;

— Ces appareils sont relativement fragiles et, de par leur forme même, nécessitent un montage délicat et un peu encombrant ;

— Le volume et la forme de la fiole d'attaque ne permettent pas de travailler sur de grandes quantités de matière.

Nous nous sommes proposé de perfectionner ces dispositifs et de créer un type d'appareil différent, tenant compte des progrès réalisés par nos prédécesseurs et apportant de nouvelles améliorations, notamment dans le domaine de la rapidité des attaques, de la simplicité des opérations et de la sécurité analytique.

(Dans une publication antérieure, nous avons exposé les conditions auxquelles doivent satisfaire les minéralisations par voie humide [6].)

I. Description de l'appareil.

L'appareil (fig. 1) est essentiellement constitué par :

1° Un ballon d'attaque (A) de volume quelconque (500, 1.500 ml.) à rodage normalisé, identique pour les divers types de ballons ;

2° Le ballon (A) est surmonté d'une chambre de récupération du distillat (B) que l'on peut mettre en communication avec le ballon à l'aide d'un robinet. Nous avons prévu deux modèles de chambres de récupération suivant la quantité d'eau apportée par la prise d'essai ;

3° La chambre de récupération (B) est surmontée d'un réfrigérant ascendant (C), lui-même surmonté d'une petite cloche (D) reliée à la trompe à vide pour permettre l'entraînement, hors de l'atmosphère, des vapeurs acides non condensables ;

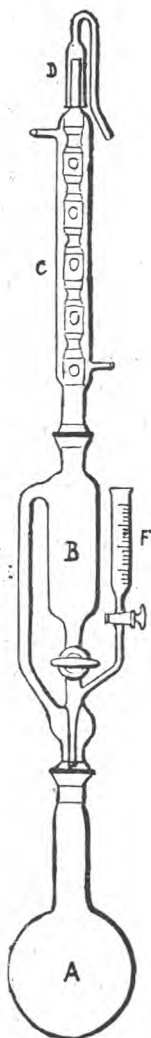
4° Une tubulure latérale (E) portée par la chambre de récupération (B) met directement en relation la partie supérieure du ballon (A) et la partie inférieure du réfrigérant (C) ;

5° Un tube-entonnoir latéral gradué, à robinet (F), également porté par la chambre de récupération (B) permet l'introduction directe des réactifs dans le ballon d'attaque ;

6° Les liaisons ballon-chambre et chambre-réfrigérant sont assurées par des rodages sphériques donnant à l'ensemble la souplesse nécessaire. Les trois éléments sont posés l'un sur l'autre et seulement maintenus latéralement. (Le ballon inférieur qui supporte l'ensemble est lui-même placé sur une plaque métallique à ouverture circulaire posée sur le trépied du brûleur).

Cet appareil, conçu pour permettre la minéralisation de quantités importantes de matières organiques en des temps beaucoup plus courts et avec beaucoup moins d'acide nitrique que dans la méthode classique,

comporte des ballons d'attaque de dimensions importantes (de 500 à 1.500 ml.). L'intérêt de cette disposition est évident en toxi-



(échelle 1/8)

Fig. 1

cologie, puisque l'appareil permet d'attaquer aisément, par exemple, 100 grammes de viscères. Le ballon de 500 millilitres, permet d'opérer sur des quantités moindres (10 ou 20 gr. de matières quelconques)

La question s'est également posée de réaliser, sur les mêmes principes, un dispositif analogue, mais de petites dimensions, spécialement adapté à l'échelle semi-micro-analytique, c'est-à-dire permettant la mise en œuvre de quantités de matière de l'ordre du gramme ou de quelques décigrammes. Nous avons également créé ce deuxième appareil qui ne diffère du précédent que par les dimensions de ses différents éléments et notamment du ballon d'attaque dont la contenance a été ramenée à 100 millilitres. La chambre de récupération et le réfrigérant sont homothétiques de ceux de l'appareil précédent et sont donc, eux aussi, beaucoup plus petits [7].

II. Mode d'emploi (cas de la minéralisation sulfonitrique).

1° La prise d'essai peut varier de quelques décigrammes ou un gramme dans le petit appareil semi-micro-analytique, à 5 ou 10 grammes de produits secs ou même jusqu'à 100 grammes de produits frais dans l'appareil grand modèle. Cette prise d'essai est introduite dans le ballon (A) dont la dimension est choisie en fonction de l'importance de cette prise d'essai ou des caractères particuliers du produit (formation de mousse pendant l'attaque, etc...). En principe, un ballon de 500 millilitres convient pour l'attaque de 10 grammes d'un produit sec ou peu aqueux ;

2° Délayer la matière avec 50 millilitres d'acide nitrique pur ($d = 1,33$) et introduire dans le ballon 20 millilitres d'acide sulfurique pur ($d = 1,84$) pour 10 grammes de matière sèche mise en œuvre (1). Agiter.

Dans le cas de la semi-micro-méthode, délayer la matière (en principe 1 gramme de matière sèche) avec 5 millilitres d'acide nitrique et introduire dans le ballon 2 millilitres d'acide sulfurique ;

3° Mettre le ballon en place et commencer à chauffer avec précaution ;

4° Garnir le tube-entonnoir latéral d'acide nitrique ;

5° Avant même que les vapeurs nitreuses aient cessé de se dégager, commencer à admettre un peu d'acide nitrique en entrouvrant légèrement le robinet du tube-entonnoir (quelques millilitres, goutte à goutte) ;

6° Augmenter l'intensité du chauffage et maintenir une vive ébullition pendant toute la durée de l'attaque ;

7° Continuer les apports d'acide nitrique (que l'on fait tomber

(1) Nous avons constaté, à la suite de nombreux essais sur les matières les plus diverses, que cette quantité d'acide sulfurique était nécessaire et suffisante pour la minéralisation sulfonitrique de 10 grammes de substance supposée sèche.

sans arrêt goutte à goutte dans le liquide bouillant) jusqu'à décoloration totale ;

8° La décoloration de la matière étant obtenue, arrêter les apports d'acide nitrique et poursuivre l'ébullition ;

9° Dès que la masse commence à brunir légèrement, introduire de nouveau, goutte à goutte, une petite quantité d'acide nitrique. Arrêter les affusions dès la décoloration obtenue ;

10° Surveiller la recoloration du liquide et procéder, à chaque début de brunissement, à une nouvelle addition d'acide nitrique. (Quelques gouttes ou, au plus, quelques millilitres à chaque addition.) En s'opposant ainsi sans arrêt au brunissement de la masse par de petits apports d'acide nitrique dans un liquide qui ne cesse jamais de bouillir vivement, on parvient très rapidement à la décoloration définitive ;

11° Quand la matière ne se recolore plus au cours de quelques minutes d'ébullition sans apport d'acide nitrique, l'attaque principale peut être considérée comme terminée ;

12° Sans plus attendre (et tout en maintenant une vive ébullition), entrouvrir le robinet situé à la base de la chambre de récupération pour faire descendre goutte à goutte dans le ballon le distillat qui s'était accumulé dans la chambre (B) pendant l'attaque. Opérer assez rapidement (1 ou 2 minutes) pour que le nouveau distillat qui va se former ne vienne pas diluer celui qui descend dans le ballon (1) ;

13° Si au cours de cette attaque du distillat, un brunissement du mélange apparaît, introduire un peu d'acide nitrique tout en poursuivant l'incorporation du distillat au contenu du ballon ;

14° Lorsque la minéralisation du distillat est obtenue, il convient de s'assurer que le second distillat (qui s'est formé pendant l'attaque du premier) est lui-même exempt de matières organiques. Le traiter dans les mêmes conditions que le premier. S'il y a lieu, minéraliser de la même façon le troisième distillat. (Il est extrêmement rare que l'on ait à soumettre à l'attaque sulfonitrique plus d'un ou deux distillats. Quoi qu'il en soit, ces opérations peuvent être menées très rapidement grâce au fait que l'ébullition du liquide principal ne

(1) Pour répondre à l'objection suivant laquelle le second distillat vient diluer le premier avant que celui-ci ne soit entièrement descendu, nous avons créé un appareil à deux chambres de récupération fonctionnant alternativement. L'expérience a montré que cette précaution, théoriquement nécessaire, n'était pas indispensable pratiquement. On peut régler la marche de l'appareil pour que la chambre de récupération se vide plus vite qu'elle ne se remplit et qu'ainsi chaque distillat puisse être attaqué séparément et complètement. Dans le cas de produits pauvres en eau, on peut même, après l'attaque du premier distillat, laisser ouvert le robinet situé sous la chambre de récupération, réalisant ainsi une minéralisation continue et rapide des substances organiques volatiles de la prise d'essai.

cesse pas et que l'apport d'acide nitrique peut être poursuivi sans interruption) ;

15° Finalement, on aboutit au résultat suivant : la masse principale contenue dans le ballon est entièrement minéralisée et le dernier liquide condensé dans la chambre de récupération est exempt de matières organiques — ce qui permet, s'il y a lieu, de le joindre finalement au contenu du ballon pour poursuivre l'analyse ;

16° Le liquide contenu dans le ballon reste souvent coloré en jaune, à chaud, soit parce qu'il renferme des sels ferriques assez abondants, soit par suite de la présence de vapeurs nitreuses non entraînées. Il convient alors d'introduire dans le liquide bouillant, par la tubulure latérale (F), quelques millilitres d'eau distillée dont la vaporisation rapide entraîne les vapeurs nitreuses. S'il n'y a pas beaucoup de sels de fer le liquide se décolore. Si le fer est très abondant, la décoloration s'obtient spontanément, en général, après refroidissement.

Remarques :

1° Lorsque l'on procède à la minéralisation de substances riches en lipides, des acides gras libres sont entraînés et se condensent dans la chambre de récupération sous forme de gouttelettes huileuses à la surface du distillat. Il est démontré que ces acides gras entraînés ne renferment pas de métalloïdes ni de métaux. On peut donc éviter de les faire descendre dans le ballon d'attaque à l'occasion de la minéralisation des distillats successifs, en prenant soin de fermer le robinet quand ils arrivent à la base de la chambre de récupération. Procéder de même lors de la réunion éventuelle du dernier distillat au contenu du ballon ;

2° Cette réunion du dernier distillat au produit de l'attaque principale n'est pas toujours indispensable. Elle ne s'impose que si le produit analysé renferme beaucoup de chlorures et si le métal que l'on se propose de doser est volatil à l'état de chlorure. Dans les autres cas, on peut se dispenser de réunir le dernier distillat au contenu du ballon.

III. Résultats obtenus.

La minéralisation sulfonitrique en fiole ouverte a la réputation (justifiée) d'être longue, surtout en présence de lipides abondants, et de nécessiter l'emploi de grandes quantités d'acide nitrique — ce qui est un inconvénient sérieux du point de vue analytique.

La technique que nous venons de décrire permet, en revanche, des minéralisations 4 à 5 fois plus rapides et une économie importante de réactif oxydant (allant de 10 à 50%).

Voici quelques exemples :

	En fiole ouverte classique		Dans les appareils décrits ci-dessus	
	Durée de l'attaque	Volume de NO ² H	Durée de l'attaque	Volume de NO ² H
Poudre de lait entier (10 gr.) ..	2 h. 30	125 ml.	0 h. 30	80 ml.
Poudre de lait entier (1 gr.) (1)	—	—	0 h. 20	30 ml.
Beurre (10 gr.)	5 h.	235 ml.	1 h.	120 ml.
Beurre (1 gr.) (1)	—	—	0 h. 25	30 ml.
Farine d'avoine (10 gr.)	3 h.	100 ml.	0 h. 50	90 ml.
Farine d'avoine (1 gr.) (1) ...	—	—	0 h. 20	30 ml.
Pommes de terre (50 gr.)	3 h. 45	95 ml.	1 h.	80 ml.
Viscères (40 gr.)	4 h. 45	190 ml.	1 h. 10	90 ml.

(1) Dans le petit appareil semi-micro-analytique.

Ces chiffres se rapprochent de ceux que l'on obtient dans le cas de la minéralisation nitro-sulfo-perchlorique, ou même les égalent ; ce qui conduit à penser que l'attaque sulfonitrique, conduite dans l'appareil que nous avons décrit et en suivant la technique proposée, présente à peu près les mêmes avantages que l'attaque nitro-sulfo-perchlorique sans en présenter les inconvénients (danger d'explosion qui, pour très faible qu'il soit en opérant bien, n'est jamais totalement exclu).

Il est d'ailleurs probable que l'appareil décrit se prêterait également bien à la minéralisation nitro-sulfo-perchlorique, mais nous ne l'avons pas expérimenté dans cette voie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. FABRE et E. KAHANE. Communication présentée au XIII^e Congrès de Chimie Industrielle, à Prague en septembre 1932.
- [2] R. FABRE et E. KAHANE. *Ann.Chim. Analyt.*, 15 février 1933.
- [3] E. KAHANE. *Bull. Soc. Chim. de France*, 1932, 95.
- [4] TRUFFERT. *Ann. Falsif. et Fraudes*, 31, 1938, 73.
- [5] NAVELLIER. *Ann. Chimie Analyt.*, 33, 1951, 315.
- [6] J. PIEN. *Ann. Falsif. et Fraudes*, 47, 1954, 266.
- [7] J. PIEN. *Ann. Falsif. et Fraudes*, 48, 1955, 420.