

Cérimétrie du lait

I. - Détermination des solides totaux

par

Dr TITO LIVIO LUNDER

(Laboratoires de Recherches des Produits Nestlé, Vevey)

INTRODUCTION

L'utilisation de plus en plus répandue des solutions cériques dans la recherche analytique nous incite à résumer brièvement l'importance de ces agents oxydants dans les déterminations potentiométriques et d'oxydo-réduction [53].

Plusieurs Auteurs ont reconnu l'utilité des sels de cérium dans l'analyse volumétrique [1, 2, 3, 4] mais deux difficultés assez importantes ont freiné le développement des solutions cériques comme réactifs standard d'oxydation :

a) le matériel de départ pour la préparation des solutions était trop cher ;

b) il n'y avait pas de méthodes précises pour déterminer le point final.

Comme les terres rares n'interfèrent pas généralement dans les déterminations [4], le sulfate de cérium préparé anciennement prenait comme matière de départ l'oxyde brut et on obtenait la solution désirée en suivant une procédure longue et compliquée [5]. Aujourd'hui, le sulfate de cérium et le sulfate de cérium ammoniacal se trouvent facilement et à des prix tout à fait abordables.

Plusieurs standards ont été proposés pour la standardisation des solutions cériques et un parmi les premiers a été l'oxalate de sodium dissout dans l'acide sulfurique. Les résultats obtenus étaient les mêmes, indépendamment de la vitesse de titration et de la température [5].

L'acide perchlorique peut être substitué avantageusement à l'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique a, par contre, une légère action réductrice sur la solution de sulfate de cérium à chaud. Si l'emploi d'acide

chlorhydrique s'avère absolument nécessaire on ajoutera, comme catalyseur, du chorure d'iode. Le sulfate ferreux a été employé aussi comme substance mère [5, 6] et la titration en retour du sulfate cérique avec le sulfate ferreux [52] a donné des résultats satisfaisants dans des milieux comme l'acide sulfurique, perchlorique et nitrique [7].

Le sulfate cérique est stable indéfiniment dans l'acide sulfurique ; l'oxygène n'exerce aucune influence, et la solution peut être chauffée sans qu'il y ait de changement dans la concentration de normalité [8].

Pour l'appréciation du point final, différents indicateurs ont été proposés. Un des premiers a été le bleu de méthylène [5]. La diphényl-amine a été employée en présence des ions ferreux [19], et plusieurs autres, comme le rouge congo, l'orange de méthyle et le rouge de méthyle, ont été proposés [10].

L'Erio green C.I. 42095 a connu un certain succès dans la titration de l'ion ferreux [11].

C'est seulement en 1931 que le potentiel $Ce^{+++} - Ce^{++++}$ fut mesuré, et on trouva une valeur de 1,44 [54], ce qui porta à la découverte d'un nouvel indicateur, c'est-à-dire le complexe ferreux de la o-phénanthroline [12, 13].

Cet indicateur est employé en solution 0,025 M et la préparation est stable pendant des années [14]. Naturellement, plusieurs dérivés de cet indicateur ont été proposés et tel fut le cas de l'ion ferreux de la nitro-phénanthroline et l'ion ferreux de la 5,6-diméthyl-1, 10-phénanthroline [15]. L'acide n-phénylanthranilique [16] a été aussi proposé par différents Auteurs à cause de son point de virage très net.

Les applications suivantes de la cérimétrie peuvent donner une idée de l'ampleur d'utilisations de ces agents oxydants :

Détermination de l'aluminium [17], antimonium [18, 19] arsenic [20], calcium [21, 22, 23, 24], chrome [25], cuivre [26, 27], eau oxygénée [28] et étain [28].

L'application dans le domaine de la chimie organique est en extension et l'on peut donner comme exemple l'oxydation des acides organiques [29, 30, 31] et des sucres [26, 32].

La cérimétrie du lait n'est pas encore très bien connue du fait des difficultés qui se posent pour oxyder un tel produit. la littérature n'est pas abondante [33, 34, 35, 36, 37, 38], et les résultats donnés ne sont pas tout à fait satisfaisants.

Nous avons essayé d'expliquer le mécanisme d'oxydation du lait, et les résultats obtenus justifient la présente communication.

EXPERIMENTATION

Détermination des solides totaux par des méthodes standard

Dans le but d'avoir de bons résultats de référence, les échantillons de lait ont été aussi analysés en utilisant les méthodes standard, comme par exemple les déterminations gravimétriques, en laissant de côté l'emploi des lactodensimètres et celui des différentes formules pour le calcul de la matière sèche.

Les méthodes suivantes ont été employées :

1) Méthode rapide Mojonier [39]. Cette méthode demande une grande expérience de la part de l'Analyste à cause de la difficulté d'appréciation du bon point de caramélisation du lait. Avec des personnes bien entraînées les résultats concordent avec ceux conseillés par la F.I.L.

2) Méthode internationale de la F.I.L.

3) Détermination des solides totaux par séchage à la lampe infra-rouge [40]. Les déviations standard par rapport à la méthode rapide Mojonier ne dépassent pas 0,065.

Méthode volumétrique avec le sulfate de Cérium

Réactifs utilisés :

— Sulfate de Cérium pauvre en terres rares.

— Acide sulfurique N.

— Ferroïne (complexe ferreux de la o-phénanthroline). Cet indicateur peut être préparé à partir de la o-phénanthroline et du sulfate ferreux. En effet, 3 molécules de o-phénanthroline réagissent avec 1 molécule de sulfate ferreux. On dissout donc 0,7425 g d'o-phénanthroline dans 25 ml d'une solution 0,025 M de sulfate ferreux (6,95 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/1$).

— Sulfate de cérium 0,01 N. On dissout 4,043 g du sel dans de l'acide sulfurique N et on jauge à 1 000 ml avec le même acide.

— Sel de Mohr 0,01 N pour la standardisation du sulfate de cérium (41,51).

Mode opératoire

10 ml de lait sont pipetés quantitativement dans un ballon gradué de 100 ml et jaugés avec de l'eau distillée en agitant soigneusement.

10 ml de la dilution sont pipetés dans un erlenmeyer et 15 ml de sulfate de cérium 0,01 N sont ajoutés. On laisse reposer pendant 1 mn en agitant de temps en temps.

2 ml de la solution 0,01 N de sel de Mohr et 2,5 ml d'acide sulfurique concentré sont ajoutés à la solution et on agite le tout pendant 1 mn. On ajoute 2 gouttes de ferroïne et on titre en retour avec la solution de sel de Mohr 0,01 N. Le point de virage est très net : de l'incolore au rouge, et de façon irréversible.

Plusieurs échantillons de lait frais ont été analysés au cours de l'année et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Solides totaux obtenus avec la méthode volumétrique et avec la méthode par séchage infra-rouge

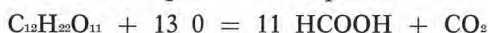
Matière grasse	Solides non gras	Solides totaux (méthode volumétrique)	ml de sel de Mohr	Solides totaux (infra-rouge)
3,60	9,11	12,71	6,07	12,73
3,90	8,21	12,11	5,78	12,14
3,70	9,40	13,10	6,25	13,07
3,60	8,74	12,34	5,89	12,31
4,10	9,22	13,32	6,36	12,34
3,65	8,99	12,64	6,03	12,68
4,05	9,30	13,35	6,37	13,40
3,75	9,30	13,05	6,23	13,10
3,90	8,90	12,80	6,11	12,76
3,65	8,81	12,46	5,95	12,43
3,90	9,26	13,16	6,28	13,10
3,85	9,16	13,01	6,21	13,08

On a employé soit une microburette soit une burette automatique Dosimat (Métrohm). La formule pour la conversion des ml de sel de Mohr en solides totaux du lait est la suivante :

$$St = \gamma \cdot 2,092 + 0,018 \text{ ou } \gamma = \text{ml de } 0,01 \text{ N sel de Mohr}$$

DISCUSSION

Plusieurs Auteurs ont travaillé sur la possibilité de déterminer des sucres par cérimétrie [41, 42, 43, 44, 34, 35, 45]. Le lactose, en particulier, peut être oxydé et transformé complètement en CO₂ et eau. Des travaux plus anciens [42] ont démontré que la solution sulfurique de sulfate de cérium, oxyde différents composés organiques jusqu'au stade acide formique seulement. Plus tard, cependant, l'acide formique a pu être transformé en CO₂ et eau en le chauffant à reflux avec la solution de sulfate cérique. Une autre publication [41] a démontré que le saccharose et le lactose peuvent être oxydés jusqu'au stade acide formique selon l'équation suivante :



Whitmayer [45] a utilisé la cériométrie pour déterminer de petites quantités de glucose, fructose et sucre interverti.

Pour ce qui concerne d'autres composés organiques, comme par exemple les protéines, la littérature ne donne pas beaucoup de renseignements [34]. La plus grande partie des travaux relatés a trait à l'oxydation des composés organiques en général [46, 47, 48, 49]. L'acide lactique dans le lait a pu être déterminé avec de bons résultats par plusieurs Auteurs [36, 50].

En titrant séparément la caséine et le lactose dans le but d'expliquer le mécanisme de l'oxydation, les considérations suivantes peuvent être ainsi résumées :

1) 1,5 ml de sulfate de cérium 0,01 N est nécessaire pour oxyder environ 3 g de caséine.

2) L'addition de 2,5 ml d'acide sulfurique concentré réduit la solution cérique en présence du lactose, et le lactose réagit indépendamment de la teneur en matière grasse. Ce sucre peut être dosé même s'il n'est pas transformé à 100 p. 100 en acide formique.

3) La matière grasse du lait doit aussi intervenir dans le mécanisme d'oxydation, mais on n'a pas pu trouver une explication nette.

La caséine est rapidement oxydée par le sulfate de cérium, et l'oxydation se poursuit très lentement sur le lactose. Par l'addition d'acide sulfurique concentré, l'oxydation du lactose se trouve accélérée et seulement 52 p. 100 sont transformés en acide formique.

L'oxydation est favorisée par le dégagement de chaleur qui se produit au moment de l'adjonction d'acide concentré. Si le lait reste en contact plus de 1 mn avec l'acide concentré l'oxydation continue, et, après 2 mn, on trouve 58 p. 100 du lactose transformé en acide formique. Après 5 mn l'oxydation s'arrête, et on trouve que 65 p. 100 du lactose a été transformé en acide formique. L'oxydation ne se produit pas, probablement à cause du refroidissement de la solution.

CONCLUSION

La méthode décrite dans le présent travail permet une détermination rapide des solides totaux dans le lait entier et écrémé en donnant des résultats qui concordent avec ceux des méthodes officielles. L'analyse peut être achevée en 10 mn au lieu des 20 mn demandées par la méthode à l'infra-rouge et les 25 mn de la méthode rapide Mojonnier.

La solution de sulfate de cérium dans l'acide sulfurique N est très stable et son facteur de correction, une fois établi, se maintient constant pendant des années.

(Reçu pour publication en juin 1970).

Remerciements

Nous adressons nos vifs remerciements à M. J. Oulevay, pour la précieuse collaboration qu'il nous a apportée.

Résumé

Les chimistes ont toujours songé à une méthode qui puisse remplacer la détermination des solides totaux dans le lait par densitométrie ou par la méthode rapide Mojonnier. L'utilisation, de plus en plus répandue des solutions de cérium dans le domaine analytique, nous a poussé à étudier la possibilité de déterminer les solides totaux avec une simple méthode titrimétrique. Les résultats obtenus sont encourageants et, comparés aux méthodes traditionnelles, donnent les mêmes valeurs en employant un facteur de multiplication adapté aux conditions locales. La méthode est suffisamment précise et demande 10 mn contre les 15 mn demandées par la méthode infra-rouge et les 25 mn employées en appliquant la méthode rapide Mojonnier.

Summary

As we all know, scientists have sought a replacement for the Mojonnier and lactometer determination of total solids for years. The increasing use of ceric solutions in analytical research have incited me to study the possibility to determine total solids in milk by means of a simple volumetric method. The present work shows the possible use of a titrimetric method for the determination of dry matter of milk. Results are encouraging and compared to the conventional infrared techniques gave identical results using a multiplication factor established and adapted to the local conditions. The method is precise enough and allows a rapid determination in about 10 mn, while the infrared drying requires about 15 mn and the oven drying (rapid method Mojonnier) requires about 25 mn.

Resumen

Los científicos han estudiado durante muchos años la posibilidad de substituir los métodos de determinación de los sólidos de la leche por secado infrarojo y por el método Mojonnier con un método volumétrico sencillo. El empleo de mas en mas creciente de las sales de cerio en el análisis nos ha empujado a estudiar la posibilidad de utilizarlas volumetricamente en la determinación de

los sólidos totales. Los resultados son muy prometedores y, comparados con las técnicas tradicionales, dan los mismos valores empleando un factor de multiplicación adaptado a las condiciones locales. El método que se describe necesita 10 minutos contra los 15 segundos al infrarojo y los 25 del método rápido Mojonnier.

Zusammenfassung

Bekanntlich haben Wissenschaftler seit Jahren einen Ersatz für die Mojonnier- und Laktometer-Bestimmung der Trockenmasse gesucht. Die zunehmende Anwendung von Cer-Lösungen in der analytischen Forschung haben mich angeregt, die Möglichkeiten zu studieren, Trockenmassen in Milch durch einfache volumetrische Methoden zu bestimmen. Die vorliegende Arbeit zeigt die mögliche Anwendung einer titrimetrischen Methode zur Bestimmung der Trockenmasse von Milch. Die Ergebnisse sind ermutigend und verglichen mit den konventionellen Infrarot-Techniken geben sie identische Werte, wenn man einen Faktor benutzt, der den örtlichen Bedingungen angepasst ist. Die Methode ist ausreichend genau und erlaubt eine schnelle Bestimmung in ungefähr 10 Minuten, während die Trocknungsmethode unter Infrarot ungefähr 15 Minuten und die Methode im Ofen (schnelle Mojonniermethode) ungefähr 25 Minuten benötigt.

Bibliographie

- [1] LANGE (1861). — *J. prakt. Chem.*, 82, 129.
- [2] SONNENSCHNEIDER (1870). — *Bern.*, 3, 631.
- [3] JOB (A.) (1899). — *Compt. rend.*, 128.
- [4] BARBIERI G. (1905). — *Chem. Ztg.*, 29, 668.
- [5] WILLARD (H. H.) and YOUNG (P.) (1928). — *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1322.
- [6] FURMAN (N. H.) (1928). — *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 755.
- [7] SOMEYA (K. Z.) (1927). — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 168, 56.
- [8] WILLARD (H. H.) and YOUNG (P.) (1929). — *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 149.
- [9] WILLARD (H. H.) and YOUNG (P.) (1928). — *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1334.
- [10] RATHSBURG (H.) (1928). — *Ber.*, 61, 1663.
- [11] FURMAN (N. H.) and WALLACE (J. H.) Jr. (1930). — *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2347
- [12] WALDEN (G. H.) Jr., HAMMETT (L. P.) and CHAPMAN (R. P.) (1931). — *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 3908.
- [13] BLAU (F.) (1898). — *Monatsh.*, 19, 647.
- [14] WALDEN (G. H.) Jr., HAMMETT (J. P.) and CHAPMAN (R. P.) (1933). — *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2649.
- [15] SMITH (G. F.) and BRANDT (W. W.) (1949). — *Anal. Chem.*, 21, 948.
- [16] SYROKOMSKY (W. S.) and STIEPIN (V. V.) (1936). — *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 928.
- [17] MEHLING (J. P.) and DERNBACH (C. J.) (1943). — *Chemist-Analyst*, 32, 80.

- [18] WILLARD (H. H.) and YOUNG (P.) (1928). — *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 1372.
- [19] WILLARD (H. H.) and YOUNG (P.) (1933). — *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3260.
- [20] GLEU (K.) (1933). — *Z. anal. Chem.*, 95, 305.
- [21] ELLIS (G. H.) (1938). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10, 112.
- [22] KATZMAN (E.) and JACOBI (M.) (1937). — *J. Biol. Chem.*, 118, 539.
- [23] KELLEY (C. J.), HUNTER (A. S.) and STERGES (A. U.) (1946). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 18, 319.
- [24] KIRK (P. L.) and TOMPKINS (P. C.) (1941). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 13, 277.
- [25] WILLARD (H. H.) and YOUNG (P.) (1929). — *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 139.
- [26] STEGEMAN (R. A.) and ENGLIS (D. I.) (1934). — *Trans. III. Acad. Sci.*, 27, 75.
- [27] MEHLING (J. P.) and MARSH (T. P.) (1939). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 11, 213.
- [28] ATANASIU (I. A.) and STEFANESCU (V.) (1928). — *Ber.*, 61, 1343.
- [29] BENRATH (A.) and RULAND (K.) (1920). — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 114, 267.
- [30] BERRY (A. J.) (1929). — *Analyst*, 54, 461.
- [31] WILLARD (H. H.) and YOUNG (P.) (1930). — *J. Am. Soc.*, 52, 132.
- [32] BEST (A. H.), PETERSON (A. H.) and SELL (H. M.) (1942). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 145.
- [33] SETHU RAO (D.), SUDHEENDRANATH (C.S.), KRISHNA RAO (S.) (1965). — *Indian J. Dairy Sci.*, 18 (1), 31-3.
- [34] RAO (D. S.) (1964). — *Indian J. Dairy Sci.*, 17 (3), 91-94.
- [35] SUDHEENDRANATH (C. S.) (1963). — *Indian J. Dairy Sci.*, 16 (1), 41-6.
- [36] ELDSSEN (S. R.) and GIBSON (Q. H.) (1954). — *Biochem. J.*, 58 (1), 154.
- [37] LEGGATT (A. G.) (1953). — *Nature*, 171, 1028.
- [38] CAN (1954). — *Dairy and Ice Cream J.*, 33 (4), 36-7, 70.
- [39] A.P.H.A. (1960). — *Standard Methods for Dairy Products*.
- [40] NAGASAWA (T.), RYAKI (T.) and KUWAHARA (K.) (1966). — *Intern. Dairy Congr. Proc. 17th Munich*, 2, 207-10.
- [41] SHARMA (N. N.) (1956). — *Anal. Chim. Acta*, 14, 423-26.
- [42] SHARMA (N. N.) (1957). — *Z. Anal. Chem.*, 154, 340.
- [43] VANOSI (R.) (1936). — *Anales Soc. Cient. Argentina*, 121, 59-73.
- [44] BIRNSTEIN (G.) and BLUMENTAL (M.) (1944). — *Bull. Soc. Chim.*, 11, 573.
- [45] WHITMAYER (R. B.) (1934). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 6, 268.
- [46] BERNATH (G.) and KOVACS (O.) (1957). — *Acta Univ. Szegediansis, Acta Phys., et Chem. (N. S.)*, 3, 129-36 (1957).
- [47] TAKEO TAKAHASHI, KOJI KIMOTO and MITSUO KIMOTO (1952). — *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 55, 283-5.
- [48] SHORTER (J.) and HINSHELWOOD (C.) (1950). — *J. Chem. Soc.*, 3276, 83.
- [49] KOLTHOFF (I. M.) and LAITINEN (H. A.) (1939). — *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1690.
- [50] TREINDL (L.) (1964). — *Abhandl. Deut. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol.*, 1, 160-8.
- [51] SHARMA (N. N.) and MEHROTRA (R. C.) (1954). — *Anal. Chim. Acta*, 11, 417.
- [52] LUND (T. R.) (1941). — *Proc. Am. Pharm. Mfrs. Assoc.*
- [53] YOUNG (P.) (1952). — *Anal. Chem.*, 24.
- [54] KUNZ (A. H.) (1931). — *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 98.
-