

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

**Herausgeber:** Bundesamt für Gesundheit

**Band:** 28 (1937)

**Heft:** 1-2

**Artikel:** Contribution aux méthodes d'identification et de dosage des traces de Nickel dans les graisses durcies par hydrogénation

**Autor:** Torricelli, Alfred / Werder, J.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-982882>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 14.03.2025

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

# Contribution aux méthodes d'identification et de dosage des traces de Nickel dans les graisses durcies par hydrogénation.

Par Dr. ALFRED TORRICELLI.

(Laboratoire du Service fédéral de l'Hygiène publique, Chef: Prof. Dr. J. Werder.)

## I.

1. Le but de ce travail fut:

a) d'examiner si la méthode officielle de recherche du Nickel préconisée pour le nouveau Manuel suisse des denrées alimentaires permet d'apprécier si une graisse solidifiée renferme une quantité de Nickel supérieure aux traces qui ne peuvent être éliminées au cours de la fabrication;

b) de trouver, dans le cas où la méthode ci-dessus désignée ne pourrait être utilisée, un autre procédé pratique, simple et sûr résolvant la question.

2. Pour effectuer les expériences il fut mis à ma disposition une série de 6 échantillons de *graisses durcies* portant la désignation de graisses hydrogénées et classées comme suit par le producteur:

|                                  |           |         |
|----------------------------------|-----------|---------|
| Graisse comestible molle . . .   | N° 974 du | 9.6.36  |
| » » » . . .                      | » 979 »   | 12.6.36 |
| » » » . . .                      | » 992 »   | 19.6.36 |
| Graisse comestible en plaque . . | » 973 »   | 9.6.36  |
| » » » » . . .                    | » 985 »   | 16.6.36 |
| » » » » . . .                    | » 996 »   | 22.6.36 |

D'après les indications fournies par le fabricant de ces produits, obtenus en solidifiant des huiles végétales par hydrogénation en présence de Nickel comme catalyseur, la technique actuelle de la fabrication ne permettrait pas d'éliminer les dernières traces de ce métal, et dans les échantillons en question cette élimination aurait été poussée le plus loin possible.

La prescription de l'article 112 de l'Ordonnance suisse du 26 mai 1936, réglant le commerce des denrées alimentaires, d'après laquelle les graisses durcies ne doivent plus contenir d'agents catalyseurs, est à interpréter d'une des deux façons suivantes par le Manuel suisse des denrées alimentaires:

- a) La quantité de graisse à utiliser pour l'identification du catalyseur, et dans laquelle ce dernier ne doit plus être décelable, est à fixer; ou bien
- b) la teneur en traces de catalyseur encore tolérées doit être indiquée par un chiffre-limite.

Nous tenons cette dernière solution comme préférable.

### 3. Application de la méthode du Manuel suisse des denrées alimentaires.

La première opération consista à rechercher le Nickel dans les 6 échantillons en appliquant sans modification la méthode préconisée pour le nouveau Manuel suisse des denrées alimentaires.

Le procédé est le suivant: «10 cm<sup>3</sup> de graisse fondue sont traités par un volume égal d'acide chlorhydrique à 25% durant une demi-heure sur le bain-marie bouillant, dans une fiole d'Erlenmeyer, en agitant fréquemment; on filtre ensuite la masse à travers un filtre humecté, évapore l'extrait au bain-marie dans une capsule de porcelaine et touche le résidu avec une solution alcoolique à 1% de diméthylglyoxime en ammoniacalisant également à la touche. En présence de Nickel il se produit une coloration rouge. Si le résidu d'évaporation est fortement teinté on peut le décolorer au noir animal.»

Le résultat de l'application de ce procédé fut (sans traitement au noir animal) que tous les échantillons livrèrent un résultat positif, mais la teinte rouge n'était pas très franche pour plusieurs des graisses, ce qui doit être attribué aux impuretés accompagnant le Nickel dans le résidu (Fe surtout).

L'essai répété en prenant seulement 5 g de graisse donne une réaction positive encore pour tous les échantillons, mais la teinte rouge du Ni-diméthylglyoxime est masquée partiellement, rendant impossible toute appréciation quantitative, même très approximative.

En diminuant encore la dose de graisse on arrive à des réactions douteuses inutilisables.

4. A la suite de ces essais infructueux j'ai passé à la deuxième partie de mon plan de recherches, c'est à dire à la recherche du moyen d'améliorer la méthode, tout en la maintenant aussi simple et rapide que possible, de façon à pouvoir non seulement identifier avec plus de sûreté les traces de Nickel, mais d'arriver aussi à rendre la réaction sensible seulement à partir d'un chiffre-limite afin de tenir compte du Ni que l'on prétend ne pas pouvoir éliminer complètement dans la fabrication.

##### 5. *Essais préliminaires avec une solution pure d'un sel de Ni.*

Ces essais eurent comme but de trouver une base pour la nouvelle méthode cherchée.

Plusieurs solutions de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  furent préparées avec teneur en Ni variant de 1:2500 à 1:400 000. (En dissolvant dans de l'eau distillée 0,67 g de ce sel, ce qui équivaut à 0,1 g Ni, on obtient pour un volume de 250 cm<sup>3</sup> une solution mère 1:2500 avec laquelle on prépare les autres dilutions.) Un centimètre cube de la dilution 1:400 000, qui est utilisée pour finir, représente 0,0025 mg de Ni.

En faisant la réaction à la touche au diméthylglyoxime sur le résidu d'évaporation de 4—6 cm<sup>3</sup> de cette dernière solution, on obtient une teinte rouge ayant à peu près l'intensité de celle fournie par 10 g d'une des graisses durcies servant aux essais.

a) *Essais colorimétriques en solution aqueuse.*

Röttgers (Lehrbuch d. Nahrungsmittel-Chemie, Bd. I, S. 1015, Ed. 1926) utilise dans sa méthode de dosage colorimétrique du Ni dans les graisses le principe consistant à comparer les teintes de solutions étalons aqueuses de Ni-dimethylglyoxime avec celle de la solution obtenue en faisant réagir le Ni de la graisse, isolé en solution neutre ou ammoniacale, avec du dimethylglyoxime dissous dans de l'alcool.

J'ai préparé une série d'étalons avec des solutions aqueuses titrées pures renfermant sous forme d'un sel de Ni 0,0025, respectivement 0,005, 0,0075 et 0,010 mg Ni par étalon. Le volume de chaque étalon était de 10 cm<sup>3</sup> et représentait en tube une hauteur de colonne de 6 cm environ. Par addition à chaud d'une quantité suffisante d'une solution alcoolique à 1% de dimethylglyoxime, et en ammoniacalisant faiblement, il se produit une teinte rose ou jaune-rosée qui apparaît progressivement et atteint son maximum d'intensité au bout de quelques heures. Malheureusement il n'est guère possible de comparer ces teintes entre elles. Elles ne varient pas toujours proportionnellement à la teneur en Ni de la solution. Au bout d'un certain temps il peut en outre se produire un précipité très fin dans les tubes contenant 0,005 mg de Ni ou plus.

Ce procédé de dosage du Ni me semble peu exact et l'on ne peut s'y fier trop. J'ai constaté par exemple que des étalons, contenant pour un même volume la même quantité de Ni, apparaissaient diversement colorés, la réaction ayant été faite pourtant dans des conditions identiques. La teinte variait non seulement en intensité, mais le ton oscillait du jaune au rose. Vu ces résultats peu encourageants, l'étude de ce procédé n'a pas été poursuivie.

b) *Essais colorimétriques en solutions alcooliques et chloroformiques.*

Le Nickel-dimethylglyoxime, très peu soluble dans l'alcool et un peu plus soluble dans le chloroforme, ne fournit pas avec ces dissolvants des solutions très fortement colorées permettant un bon dosage colorimétrique du Nickel.

Les essais commencés dans cette direction sont abandonnés sur le vu des premiers résultats.

c) *Essais colorimétriques consistant à fixer le précipité de Ni-dimethylglyoxime sur une surface blanche de dimensions déterminées, afin de permettre un dosage par comparaison de teintes.*

Après avoir renoncé à chercher une méthode de dosage colorimétrique en milieu liquide, j'ai essayé de trouver le moyen de fixer le précipité rouge de Ni-dimethylglyoxime, très vivement coloré, sur une surface blanche plane, de dimensions déterminées constantes. Je suis parvenu à la conclusion suivante:

En imprégnant du papier à filtrer avec une solution alcoolique à 1% de dimethylglyoxime on obtient un *papier-réactif* (voir plus loin le mode de

préparation) sur lequel des solutions très diluées de sels de Ni produisent une coloration rose ou rouge très intense. Sur une rondelle de papier de 2 cm de diamètre ainsi sensibilisée on obtient encore une *teinte rose nettement appréciable* sur toute la surface du papier-réactif avec 0,001 mg de Ni. La réaction peut être rendue encore beaucoup plus sensible en réduisant le diamètre du papier, ou en opérant à la touche (de cette façon on peut alors identifier encore 0,0001 mg de Ni). Un dosage colorimétrique est possible avec des solutions contenant de 0,001 à 0,01 mg de Ni. Une gamme d'étalons correspondants à des quantités de Ni de 0,001, 0,0025, 0,005, 0,0075 et 0,01 mg donne des teintes bien différenciées allant du rose pâle à peine perceptible au rouge vif. Il faut par conséquent s'arranger pour que les solutions que l'on veut doser soient diluées en conséquence.

#### 6. Préparation du papier-réactif sensibilisé au diméthylglyoxime en vue du dosage du Nickel.

On emploie des rondelles de papier à filtrer aussi lisse que possible, à fine granulation, d'un diamètre de 20 mm. Ces rondelles sont immergées durant au moins 5 minutes dans une solution à 1% de diméthylglyoxime dans de l'alcool à 95°. On égoutte soigneusement et fait sécher à l'air au bout d'une pincette en os en donnant une position horizontale au papier. Après complète dessiccation on rince une à une les rondelles de papier sensibilisées dans de l'eau distillée en les agitant doucement un instant dans le bain au bout de la pincette. Après égouttage rapide on laisse sécher sur du papier à filtrer. Le lavage à l'eau a pour but de débarrasser la surface du papier des particules de diméthylglyoxime qui ne sont pas bien retenues par les fibres.

Il est possible naturellement de préparer le papier en feuilles dans lesquelles on découpe ensuite les rondelles à l'emporte-pièce.

#### 7. Essais de décoloration et de purification du résidu d'évaporation de l'extrait à l'acide chlorhydrique d'une graisse solidifiée.

##### a) Traitement au noir animal.

Le résidu d'évaporation de l'extrait à l'acide chlorhydrique de la graisse prend parfois une teinte jaunâtre plus ou moins accentuée. La méthode de recherche du Nickel dans les graisses durcies préconisée pour le nouveau Manuel suisse des denrées alimentaires envisage l'emploi du noir animal pour décolorer ce résidu.

Ayant eu des doutes sur la possibilité d'utiliser ce produit dans ce cas, je fis les deux essais suivants:

1° Une solution aqueuse de sulfate double de Nickel et d'Ammoniaque contenant 0,005 mg Ni est traitée comme de coutume à chaud par 0,015 g de noir animal. Après filtration et lavage répété à l'eau distillée les filtrats sont réunis et concentrés à un tout petit volume (1—2 gouttes) avec lequel on imprègne une rondelle de papier-réactif sensibilisé au diméthyl-

glyoxime, comme il est indiqué dans la méthode de dosage sous chiffre 11. On constate qu'il ne se produit *aucune* coloration sur le papier.

Un essai parallèle est effectué avec une même quantité de solution qui cette fois-ci n'est pas traitée au noir animal. Il se produit une belle coloration rose sur toute la surface de la rondelle de papier-réactif. Le Nickel a donc été retenu par le noir animal.

2° La même expérience est répétée en ne prenant que 0,010 g de noir animal. Dans la solution traitée au noir animal le Nickel a presque totalement disparu (teinte rosée extrêmement faible sur le bord du papier) tandis que la solution non traitée donne la coloration habituelle normale rose sur toute la surface du papier.

Il est évident que le *noir animal retient du NiCl<sub>2</sub> par adsorption* et que par conséquent *ce produit ne doit pas être employé pour décolorer des solutions contenant des traces de sels de ce métal.*

*b) Traitement à l'éther.*

Les résidus de matières grasses ou autres produits solubles dans l'éther sont éliminés avantageusement en traitant le résidu d'évaporation de l'extrait à l'acide chlorhydrique de la graisse par ce dissolvant. Des essais prouvent qu'une perte de Nickel n'est pas à craindre, surtout si on lave deux fois l'éther à l'eau distillée.

*c) Oxydation par un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés.*

Ce procédé est peu commode. On a facilement des pertes de Nickel qui se produisent dans la manipulation. Le résidu traité aux acides concentrés reste d'ailleurs coloré, ce qui confirme que la teinte jaunâtre ne provient pas toujours de matières organiques.

*8. Essais d'incinération de 10 g de graisse.*

en vue d'obtenir par la suite une solution, renfermant tout le Ni, et débarrassée des matières organiques.

L'incinération de petites quantités de graisses (10 g) donne des traces de cendres, presque invisibles à l'œil nu. Dans les deux expériences faites une perte importante de Nickel a été constatée. J'en ai recherché la cause qui est purement mécanique. Les traces de cendres sont peu adhérentes à la capsule de quartz utilisée pour l'opération; une partie d'entre elles est emportée vers la fin de la combustion par le courant d'air chaud que l'on ne peut guère éviter.

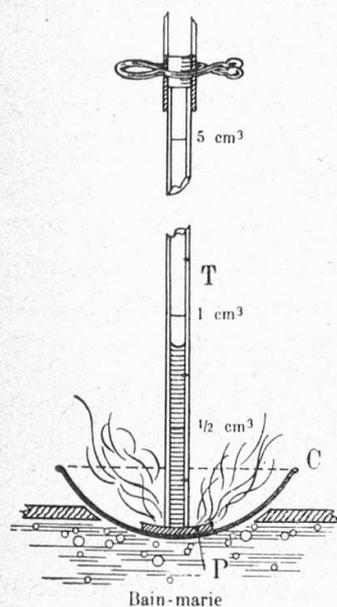
D'autre part, par incinération de la graisse et dissolution des cendres dans HCl, puis évaporation au bain-marie de cette solution, on n'obtient pas toujours en fin de compte un résidu sensiblement moins coloré que celui qui provient de l'extraction directe de la graisse par l'acide chlorhydrique. Une nouvelle preuve que la teinte jaunâtre du résidu d'extraction de la graisse par l'acide chlorhydrique doit être attribuée essentiellement à des substances inorganiques.

9. *Impuretés qui accompagnent le Nickel dans le résidu évaporé d'extraction de la graisse par HCl.*

J'ai recherché la cause de la coloration jaunâtre de certains résidus. Elle est due principalement à la présence de chlorure de fer. Le résultat des essais entrepris pour obtenir la séparation des traces de Fe et de Ni forme l'objet du travail II (page 46) décrit plus loin.

10. *Nouvelle méthode de recherche (A) de traces de Nickel dans les graisses durcies en tenant compte d'un chiffre-limite de tolérance.*

*Principe de la méthode:* Le Nickel est extrait de la graisse au moyen d'acide chlorhydrique à 25%. Le résidu provenant de l'évaporation de cet extrait acide est repris par une quantité mesurée d'eau distillée et la solution ainsi obtenue est passée dans un tube gradué (T) (pipette sans pointe) que l'on peut fermer à sa partie supérieure. Le tube placé verticalement repose sur une rondelle de papier à filtrer (P) et le liquide s'évapore automatiquement seulement à la surface du papier. Les traces de Nickel ( $\text{NiCl}_2$ ) se concentrent vers la circonférence de la rondelle et peuvent alors être identifiées par le diméthylglyoxime qui produit un liseré rose ou rouge facilement visible. L'afflux sur le papier de la solution à évaporer n'a pas besoin d'être réglé et se fait par aspiration automatique au fur et à mesure de l'évaporation.



Ce procédé très simple permet d'une part d'identifier avec sûreté, rapidité et avec une grande sensibilité les traces de Nickel, et d'affirmer d'autre part que ces traces ne dépassent point un chiffre-limite à choisir.

*Marche à suivre:* Bien qu'il ne soit point nécessaire d'une quantité de graisse supérieure à 3 g pour mener à bien cette opération, il y a intérêt, pour la suite des opérations qui éventuellement devront être effectuées (dosage), de préparer dès le début une quantité suffisante d'extrait à l'acide chlorhydrique.

25 g de graisse fondue sont traités, dans une fiole d'Erlenmeyer, durant une demi-heure au bain-marie bouillant avec un volume équivalent d'acide chlorhydrique à 25%, en agitant fréquemment. Après séparation parfaite des deux couches sur le bain-marie on laisse refroidir, puis la solution chlorhydrique est filtrée sur un petit filtre préalablement humecté. La graisse est lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et les filtrats sont réunis dans un ballon jaugé de 100 cm<sup>3</sup>. Le volume est complété jusqu'au trait de jauge. 4 cm<sup>3</sup> de cette solution (solution a) correspondent à 1 g de graisse.

On évapore à siccité au bain-marie 12 cm<sup>3</sup> (= 3 g graisse) de la solution acide. Le résidu est redissous dans 6 cm<sup>3</sup> (1 g graisse = 2 cm<sup>3</sup>) d'eau distillée et il est prélevé exactement 5 cm<sup>3</sup> de la solution par aspiration dans le tube gradué (T) qui a un diamètre extérieur de 7 mm environ et une longueur d'échelle de graduation de 25—30 cm. L'extrémité supérieure du tube est munie soit d'un robinet en verre soit d'un tube de caoutchouc avec pince pour l'obturation. Aussitôt que le liquide est aspiré et mesuré exactement, on ferme la pince ou le robinet.

Le tube est alors maintenu verticalement par une pince de manière que son extrémité inférieure, ouverte, puisse venir reposer librement sur le centre d'une rondelle de papier à filtrer, à fine granulation et lisse, dont le diamètre est de 20 mm et que l'on aura disposée sur le fond d'une capsule de porcelaine. La capsule est placée sur un bain-marie chauffé.

Le liquide ne tarde pas à imprégner le papier à filtrer qui se maintient humide automatiquement par ce dispositif. Au fur et à mesure qu'avance l'évaporation le liquide baisse dans le tube. On peut interrompre à volonté en soulevant simplement un peu le tube que l'on immobilise alors au moyen de la pince. Une première interruption a lieu lorsque 2,0 cm<sup>3</sup> se sont évaporés (= 1,0 g graisse). La capsule est retirée du bain dès que le papier est sec. Après refroidissement on laisse tomber au centre de la rondelle de papier une goutte d'une solution alcoolique de diméthylglyoxime à 1%. Dès que l'alcool s'est évaporé on laisse tomber de la même façon une goutte d'eau ammoniacalisée. *Un liseré ou anneau rose* se formant sur le bord du papier, en général déjà sitôt après l'addition du diméthylglyoxime, indique la présence de Nickel. S'il ne se produit aucune coloration ou bien un anneau douteux qui n'est pas nettement rose, on peut conclure que s'il y a du Nickel, ce métal ne peut être présent qu'en *traces inférieures à 0,2 mg* par kg de graisse.

Lorsqu'on observe la teinte après séchage du papier, elle apparaît moins prononcée. Pour l'estimation des quantités de Ni on notera comme négative toute réaction qui ne sera pas positive aussi à sec.

Lorsque la recherche de traces encore plus faibles est souhaitée, on procédera de la même manière avec des doses plus élevées de solution à évaporer.

Quand le résultat a été positif avec 1,0 g de graisse on continue la recherche avec des doses de solution correspondantes à  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{1}{8}$  g de graisse.

*Si la réaction est nettement positive (liseré rose) avec  $\frac{1}{8}$  de g de graisse, la teneur en Nickel de la graisse dépasse 1 mg au kilogramme.*

Une réaction *positive* avec  $\frac{1}{4}$  de g de graisse et *négative* ou douteuse avec  $\frac{1}{8}$  de g indique des *traces de Ni dans l'ordre de 0,5 à 1 mg/kg.*

Attendu que les 6 graisses utilisées pour les essais (voir dosages plus loin) renfermaient, selon les échantillons considérés, de 0,5 à 1,5 mg de

Ni/kg (une seule des graisses dépassant nettement 1 mg/kg) on pourrait exiger que la recherche opérée sur  $\frac{1}{8}$  de g de graisse soit négative, autrement dit ne pas tolérer une graisse contenant plus de 1 mg Ni par kg.

11. *Nouvelle méthode (B) de dosage colorimétrique rapide des traces de Nickel dans les graisses hydrogénées.*

Lorsque la recherche du Nickel par la méthode précédente (A) donne un résultat positif, et que le Nickel est estimé en quantité supérieure à 1 mg par kg de graisse, il peut être utile et même nécessaire d'effectuer un dosage rapide, sans être obligé de recourir aux méthodes connues qui sont longues, délicates et exigent une grande quantité de matière à analyser.

A la suite d'essais faits dans différentes directions, qu'il est superflu de décrire ici, je suis arrivé au procédé nouveau suivant qui semble répondre aux exigences du contrôle des denrées alimentaires.

Le reste de la solution *a* qui a servi à la recherche du Nickel d'après la méthode précédemment décrite (chiffre 10, page 41) peut être utilisé pour ce dosage colorimétrique. On évite ainsi une nouvelle extraction à l'acide chlorhydrique. Il reste à disposition une quantité d'extrait à l'acide chlorhydrique qui représente environ 20 g de graisse, donc plus que suffisante. Un excès est indiqué pour la répétition éventuelle d'un essai.

Dans une série de capsules de porcelaine de 5—6 cm de diamètre au maximum on évapore à siccité au bain-marie des volumes d'extrait à l'acide chlorhydrique correspondants à 1, 5 et 10 g de graisse (4 cm<sup>3</sup> solution = 1 g graisse).

Si le résidu d'évaporation est fortement coloré on peut essayer de le laver à l'éther qui éliminera la teinte si elle est due à des impuretés solubles dans ce dissolvant. L'éther est agité ensuite 2 fois avec de l'eau distillée qu'on rajoute pour finir au résidu d'évaporation (ce traitement par l'éther n'est en général pas nécessaire).

Une décoloration au noir animal doit de toute façon être rejetée car ce produit retient, comme nous l'avons vu (pages 39—40), des quantités de Ni qui sont loin d'être négligeables, et les résultats en seraient complètement faussés.

Si le résidu renferme du Fe on peut éliminer ce dernier par le procédé décrit plus loin (II, page 46).

Aux résidus des trois capsules on ajoute le moins possible d'eau distillée en ayant soin de bien laver les parois de la capsule. Les solutions sont concentrées lentement de nouveau au bain-marie en reprenant si c'est nécessaire de temps en temps avec quelques gouttes d'eau distillée et en veillant à ce que le liquide, de plus en plus concentré, ne dépose rien sur les parois. On réduit dans chaque capsule la solution à un volume qui

doit être *juste suffisant* pour imprégner (une forte goutte) la rondelle de papier-réactif sensibilisée au diméthylglyoxime (page 39, chiffre 6) qui est utilisée pour ce dosage. Le *diamètre* de la goutte de solution concentrée au fond de la capsule n'excédera dans tous les cas pas 1 centimètre, soit la moitié de celui du papier-réactif. Avec une pincette à pointes en os on saisit le papier sensibilisé qu'on applique avec rapidité, en position horizontale, sur la goutte de solution qui doit l'imprégner *simultanément* sur toute sa surface. Le papier doit pouvoir absorber *tout* le liquide (faire des essais à blanc avec de l'eau). On touche ensuite la rondelle avec une baguette de verre dont l'extrémité est aplatie en forme de tête de clou, après l'avoir trempée dans de l'ammoniaque. Si ce travail est bien fait on obtient une teinte rose ou rouge uniforme sur *toute* la surface du papier sensibilisé. On choisit pour le dosage la teinte qui se rapproche le plus de celles fournies par la gamme d'étalons que l'on prépare parallèlement avec une solution d'un sel pur de Nickel.

Les *étalons* sont préparés de façon identique avec des solutions contenant 0,001, resp. 0,0025, 0,005, 0,0075, 0,01 mg de Ni.

Par comparaison des teintes produites, et en tenant compte des quantités correspondantes de graisse entrant en jeu, on estime la teneur en Nickel de la graisse.

La précision de cette méthode de dosage colorimétrique est suffisante car pour des graisses qui renferment des traces de Nickel allant de 0,5 à 2,0 mg au kg, par exemple, *on parvient à estimer ces dernières à 0,1—0,2 mg près au kg* lorsque le Nickel n'est pas accompagné de fer en quantité trop forte. Ce métal-ci modifie en effet le ton de la teinte qui prend une nuance tirant sur le rose-jaunâtre ou rouge-brique, nuisant ainsi à la précision de l'estimation. La méthode est malgré cela utilisable aussi dans ce cas, avec un peu moins de précision cependant.

Avec ce procédé de dosage toute réaction *négative* ou à *peine perceptible* obtenue avec 1 g de graisse indique une *teneur en Nickel inférieure à 1 mg* par kg de graisse.

Toute réaction *positive* (teinte rose nette) indique dans les mêmes conditions *1 mg ou plus* de Nickel par kg de graisse.

Dans le tableau ci-dessous je donne les résultats des dosages colorimétriques effectués avec les 6 graisses qui servirent aux essais, en utilisant cette dernière méthode B.

En comparant les teintes obtenues des 6 échantillons avec la gamme d'étalons 1,0—2,5—5,0—7,5—10  $\gamma$  Ni, on arrive aux estimations suivantes exprimées en mg Ni:

| Echantillon<br>N° | Le dosage avec                                      |               |             |                              | Résultats<br>en mg Ni<br>par<br>kg graisse |
|-------------------|---|---------------|-------------|------------------------------|--|
|                   | 1 g graisse   | 2,5 g graisse | 5 g graisse | 10 g graisse                 |  |
|                   | donne une teinte qui correspond à                   |               |             |                              |  |
|                   | mg Ni   | mg Ni         | mg Ni       | mg Ni                        | mg Ni                                      |
| 974               | Réact. + à peine perceptible estimée infér. à 0,001 | —             | 0,003       | 0,005                        | 0,5/0,6                                    |
| 979               | Idem infér. à 0,001                                 | —             | 0,003       | 0,005                        | 0,5/0,6                                    |
| 992               | Réact. nettement ++ estimée supér. à 0,001          | 0,003/0,004   | 0,006       | + 0,015 difficile à préciser | 1,2/1,6                                    |
| 973               | Réact. + à peine perceptible estimée infér. à 0,001 | 0,0025        | 0,005       | 0,009                        | 0,9/1,0                                    |
| 985               | Idem infér. à 0,001                                 | —             | 0,004       | 0,008/0,009                  | 0,8/0,9                                    |
| 996               | Idem infér. à 0,001                                 | —             | 0,004/0,005 | 0,008/0,009                  | 0,8/0,9                                    |

## 12. Conclusions.

De ce travail on tire les conclusions suivantes:

a) La méthode de recherche du Nickel dans les graisses durcies préconisée pour le nouveau Manuel suisse des denrées alimentaires ne permet pas d'apprécier si la quantité de ce métal éventuellement décelée est supérieure aux traces qui ne peuvent, au dire du fabricant, être éliminées dans la fabrication. Il faut recourir à une autre méthode de recherche avec dosage approximatif des traces de Nickel.

b) Le procédé A de recherche et d'estimation rapide des traces de Nickel mis au point répond aux besoins d'un laboratoire de contrôle. Il est très simple, rapide et suffisamment précis pour permettre de juger si une graisse contient du Nickel qui aurait pu être éliminé au cours de la fabrication. En fixant un chiffre-limite pour les traces de Ni qui peuvent être tolérées (nous proposons 1,0 mg Ni par kg de graisse), ce procédé de recherche et de dosage approximatif remplirait son but.

c) Le procédé B de dosage colorimétrique du Nickel dans les graisses est applicable spécialement aux produits qui ont été reconnus suspects par le procédé A, c'est à dire se sont révélés comme ayant une teneur en Nickel supérieure ou approchant au chiffre-limite de tolérance.

Ce dosage colorimétrique est très sensible et livre des résultats bien utilisables.

d) La méthode du nouveau Manuel suisse des denrées alimentaires pour la recherche du Nickel admet l'emploi du *noir animal* pour décolorer le résidu d'évaporation de l'extrait à l'acide chlorhydrique de la graisse. Or il est prouvé par les essais entrepris que le noir animal retient en grande partie les traces de Nickel que précisément on recherche. Il faut par conséquent renoncer à l'emploi de ce produit.

e) On peut avec profit utiliser ces méthodes de recherche et de dosage qui permettent de déceler la présence de très petites quantités de Nickel, pour *identifier* une graisse hydrogénée ou pour prouver qu'une graisse naturelle a été *mélangée* avec une graisse hydrogénée.

Attendu que le Nickel se rencontre en combinaisons organiques dans de nombreux organes végétaux ainsi que dans certains organes animaux où il semble jouer un rôle comme catalyseur dans des phénomènes vitaux, j'ai effectué d'après la nouvelle méthode la recherche de ce métal dans l'huile d'arachide pure (produit de départ pour la fabrication des graisses durcies). Cette huile naturelle contient effectivement des traces de Nickel dans l'ordre de *0,01 mg* par kg de produit. Ces quantités de Nickel sont 50 à 100 fois plus faibles que celles que l'on a rencontrées dans le produit hydrogéné. Cet écart considérable permet de différencier nettement entre produit naturel et produit hydrogéné dans le cas où une différenciation serait demandée.

## II.

### **Procédé pour la purification du résidu d'évaporation de l'extrait à l'acide chlorhydrique d'une graisse hydrogénée en vue du dosage des traces de Nickel.**

Cette purification consiste à :

- a) détruire toutes traces de *matières organiques*;
- b) séparer le Nickel des *traces de Fer* qui peuvent l'accompagner.

Dans le travail précédent j'avais observé que de petites quantités de *Fer* peuvent se rencontrer à côté du Nickel dans les graisses solidifiées obtenues par hydrogénation d'huiles végétales. Ces traces de *Fer* proviennent très probablement des appareils servant à la fabrication de ces produits. Elles peuvent nuire, dans certains cas, à la précision de la méthode de dosage colorimétrique que j'ai mise au point et décrite dans mon rapport précédent (chiffre 11, page 43). Dans ce rapport j'avais rendu attentif au fait qu'il y aurait une grande utilité de pouvoir séparer les traces de Nickel d'une graisse d'avec celles de *Fer* qui parfois les accompagnent.

Je me suis attaché à cette tâche nouvelle sitôt que furent mises au point mes deux méthodes de recherche et de dosage du Nickel, et le but

de ce rapport est de consigner les résultats obtenus qui donnent pleine satisfaction et constituent une amélioration sensible de la méthode B pour le dosage colorimétrique du Ni.

Nous savons par le travail précédent (page 44) que le Fer, qui ne pouvait être séparé d'avec le Nickel, modifiait dans certains cas le ton de la teinte rose-rouge du précipité de Ni-diméthylglyoxime concentré sur le papier-réactif, en lui conférant une nuance jaunâtre nuisant à une bonne estimation lors du dosage comparatif. Il y avait donc grand intérêt à supprimer cet inconvénient qui subsistait encore.

*Principe du procédé:* Nous savons par M. P. Spacu (Bulletin de la Société chimique de France, VI. 36, p. 1061) que la Pyridine ajoutée en excès à chaud à la solution de sels avec ions  $\text{Fe}^{+++}$  provoque la précipitation totale de ce métal sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . D'autre part, dans des conditions identiques, ce même produit réagit avec les ions  $\text{Ni}^{++}$  en formant une combinaison ammine soluble dans ce milieu. Ces propriétés peuvent être utilisées pour la séparation de ces métaux et il s'agissait pour moi de savoir si des *traces* de Fer, telles qu'elles peuvent se rencontrer dans la graisse, pouvaient ainsi être séparées des traces de Nickel. L'expérience confirma mon attente.

Après séparation du Fer sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , la combinaison  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4 \text{Cl}_2]$  est détruite par incinération, en même temps que les matières organiques provenant encore éventuellement de la graisse, et l'oxyde de Nickel est retransformé en  $\text{NiCl}_2$  par addition de  $\text{HCl}$ . Cette solution est alors utilisée pour le dosage selon la méthode B décrite dans le rapport précédent (chiffre 11, page 43).

La teinte rose ou rouge du Ni-diméthylglyoxime obtenue sur le papier-réactif est pure, c'est à dire ne présente plus de nuance jaunâtre.

*Marche à suivre:* 25 g de graisse fondue sont traités, dans une fiole d'Erlenmeyer, durant une demi-heure au bain-marie bouillant par un volume égal d'acide chlorhydrique à 25%, en agitant fréquemment. Après séparation parfaite des couches sur le bain-marie, on laisse refroidir et la solution d'extrait chlorhydrique est filtrée à travers un petit filtre préalablement humecté. La graisse est lavée plusieurs fois à l'eau distillée et les filtrats sont réunis pour être évaporés à siccité au bain-marie dans une capsule de porcelaine.

Le résidu d'évaporation est dissous dans très peu d'eau distillée (3 à 5  $\text{cm}^3$ ). On ajoute à chaud de la Pyridine en excès qui précipite le Fer. Le précipité de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  est souvent à peine perceptible. On l'élimine par centrifugation et le lave avec de l'eau distillée. Le liquide ainsi séparé est évaporé à siccité sur le bain-marie dans une capsule de porcelaine, puis incinéré très prudemment. Le résidu est dissous dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on évapore encore à siccité au bain-marie. On reprend par un volume déterminé d'eau distillée et cette solution, *débarrassée*

*des traces de Fer et des matières organiques* provenant de la graisse, peut être utilisée pour le dosage colorimétrique d'après la méthode B décrite à la page 43.

J'ai vérifié que les traces du précipité obtenu après addition de la Pyridine étaient bien de l'hydroxyde ferrique en identifiant le métal, après transformation en  $\text{FeCl}_3$ , sous forme de Ferrisulfocyanure dont la coloration rouge, rendue plus vive encore par addition d'éther, est caractéristique.

En travaillant soigneusement il ne se produit aucune perte de Ni. Un dosage colorimétrique effectué avec une graisse contenant des traces de quantité connue de Nickel permet de constater une intensité de teinte, sur le papier-réactif sensibilisé au diméthylglyoxime, identique à celle qui est obtenue sans le traitement à la Pyridine, avec la différence que le coloris est d'un rose-rouge pur, de même nuance que celui provoqué par une solution pure d'un sel de Ni.

Ce procédé nouveau de *purification* de l'extrait à l'acide chlorhydrique d'une graisse, de laquelle on veut connaître la teneur en traces de Nickel, peut être incorporé très avantageusement à ma méthode de dosage colorimétrique de ce métal.

### III.

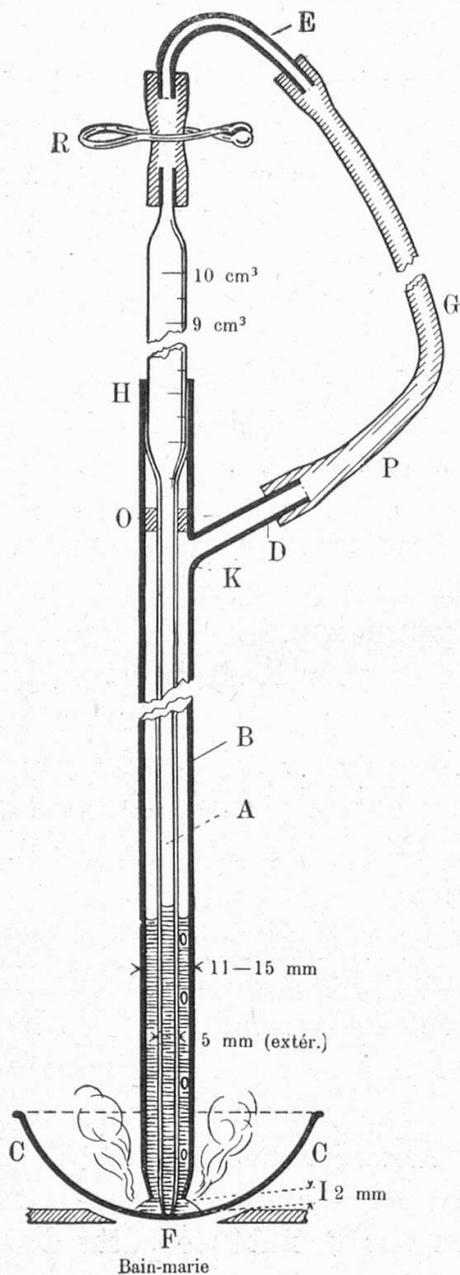
#### **Appareil facilitant l'application de la méthode de dosage colorimétrique rapide des traces de Ni des graisses hydrogénées.**

Pour évaporer parfaitement la solution aqueuse (voir page 43) contenant les traces de  $\text{NiCl}_2$  à doser, sur le fond de la capsule de porcelaine, je conseille l'emploi du dispositif suivant que j'ai imaginé dans ce but. Cet appareil peut être monté facilement soi-même au laboratoire. Il permet d'évaporer une quantité *exactement mesurée* de liquide en *maintenant durant toute l'opération*, automatiquement, le *diamètre maximum* de la surface d'évaporation à la longueur désirée. Ce diamètre maximum est *réglable* à volonté; il sera tout au plus de 15 mm dans l'application de la méthode en question. On évite ainsi tout dépôt de  $\text{NiCl}_2$  en dehors d'une circonférence de 1,5 cm de diamètre et la réaction finale sur le fond de la capsule peut se faire avec le maximum de précision possible.

#### *Description de l'appareil.*

Le dispositif comprend deux tubes de verre A et B entrant l'un dans l'autre. Le tube A est une pipette graduée dont la partie effilée a un diamètre extérieur de 5 mm. Sa partie supérieure se termine soit par un robinet en verre soit par un tube de caoutchouc muni d'une pince à obturation. Le tube cylindrique B, qui forme enveloppe au tube A, a un diamètre extérieur de 12 à 15 mm et sa partie inférieure est réduite progressivement à 8 mm. Ce tube possède vers le haut une branche D sur laquelle vient se fixer le tube en caoutchouc G qui lui-même se termine par un tube de verre recourbé E pouvant être mis en liaison avec la pipette A.

La pipette graduée A est fixée solidement dans le tube B en O et en H. O est un tube de caoutchouc qui sert d'une part à maintenir la pipette dans le centre du tube B et de l'autre à obturer hermétiquement le passage. En H le diamètre extérieur de A est égal au diamètre intérieur du tube B.



Le tube A est mobile par rapport à B, avec une résistance au déplacement cependant suffisante. On peut ainsi régler exactement l'intervalle I. La distance de F à K doit être choisie de manière que le volume de liquide pouvant être contenu par les deux tubes A et B dans l'intervalle en question soit de  $10 \text{ cm}^3$ .

*Mode d'emploi:* Pour commencer, le tube E n'est pas relié à la pipette A. On aspire en R un volume de liquide qui est exactement mesuré. Le robinet ou la pince R sont alors fermés, et l'appareil est mis en place dans une position verticale, en le fixant avec des pinces de façon que la partie inférieure de la pipette A vienne appuyer sur le fond d'une capsule de porcelaine très bombée d'environ 5 à 6 cm de diamètre. L'intervalle I est à déterminer une fois pour toutes par un essai à blanc avec de l'eau. Cette différence de niveau sera voisine de 2 mm. La capsule de porcelaine se trouve sur un bain-marie. On relie E à R et laisse descendre lentement le liquide en ouvrant avec prudence le robinet R qui reste ensuite ouvert. La solution à évaporer, après avoir couvert une surface de 1,5 cm de diamètre sur le fond de la capsule, remonte dans le tube B et les deux colonnes s'égalisent dans A et B. L'alimentation en solution fraîche se fait automatiquement au fur et à mesure de l'évaporation. Il ne faut jamais interrompre l'évaporation car à la reprise il se produirait

un étalement de la nappe de liquide dans la capsule, dû à une surpression dans les tubes A et B. En effet, durant le refroidissement de l'appareil, il se produit un rappel d'air à l'intérieur, par I. C'est cet air qui produit la surpression signalée qu'il faut par conséquent éviter.

Lorsque tout le liquide est évaporé et qu'il ne reste plus qu'une goutte ou deux dans la pipette A, on chasse facilement ces gouttes en serrant d'abord le tube de caoutchouc G en P, et tout en maintenant cette obturation on fait une pression un peu plus haut sur ce même tube.

Quand l'évaporation est complète, on soulève légèrement l'appareil pour le détacher du fond de la capsule. Avec une pipette on applique une ou deux gouttes d'eau distillée à la base du tube B. Une légère aspiration en R, suivie d'un soufflage prudent, permet de faire tomber de liquide dans la capsule. En répétant l'opération on lave parfaitement la base de l'appareil et toute perte est ainsi évitée.

Pour faire le dosage, on ajoute deux gouttes d'eau au maximum au résidu d'évaporation et l'on aide la dissolution en remuant avec un tube à prendre les points de fusion ou tout autre tige de verre *très* fine. La solution est alors prête pour le dosage et il suffit d'appliquer rapidement sur celle-ci la rondelle de papier-réactif sensibilisé au diméthylglyoxime, en procédant comme il est indiqué ailleurs (page 43).

## Désinfection.

Par M. BORNAND, Privatdocent à la Faculté de Médecine.  
(Laboratoire Cantonal du Service Sanitaire de Lausanne).

Supprimer les germes pathogènes pour empêcher leur dissémination, détruire les arthropodes et leurs œufs qui sont de véritables plaies dans certaines habitations tels sont les buts que poursuivent la désinfection. En règle générale, les substances qui sont utilisées pour la destruction des germes pathogènes ont peu d'action sur les parasites animaux et vice versa.

On sait que l'on distingue deux sortes de désinfection, la désinfection courante, soit celle qui se pratique au lit du malade, elle permet d'atteindre le germe virulent au moment où il est expulsé de l'organisme, et la désinfection terminale qui aura lieu à la fin de la maladie.

Pendant longtemps, la désinfection terminale résumait toute la prophylaxie des maladies infectieuses, on estimait qu'après avoir opéré la désinfection des objets, des chambres qui avaient été en contact avec les malades on était à l'abri de toute nouvelle infection. Les recherches épidémiologiques de ces dernières années ont modifié cette manière de voir, et aujourd'hui, on attache une importance particulière au dépistage des porteurs de germes, à la vaccination, et à la désinfection en cours de maladie. C'est *Koch* déjà qui a attiré l'attention sur l'utilité de cette dernière désinfection. Cependant, la désinfection en cours de maladie n'exclut pas la désinfection finale comme certaines hygiénistes sont tentés de l'affirmer.

En 1919 déjà, *Silberschmidt* estime que l'on doit accorder plus d'importance à la désinfection permanente au lit du malade plutôt qu'à la désinfection finale; et qu'en outre, les notions de propreté que l'on doit inculquer au public rendront les plus grands services dans la lutte contre les maladies contagieuses<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Korrespondenzblatt für Schweizer Aerzte, 1919, p. 593.