Microdosage du mercure total dans les denrées alimentaires et les cosmétiques

Autor(en): **Corvi, Cl. / Berner, Ch.**

Objekttyp: **Article**

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

Band (Jahr): **63 (1972)**

Heft 1

PDF erstellt am: **30.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982790

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

L'augmentation est plus importante avec de l'anéthole en solution qu'avec de l'anéthole liquide. Avec de l'anéthole en solution il semble que le verre coloré offre une protection efficace. L'influence du saccharose peut être considérée comme négligeable.

Résumé

L'exposition à la lumière de spiritueux et liqueurs anisés contenus dans des récipients en verre incolore peut amener une augmentation importante de la teneur en cis-anéthole (toxique) dans le mélange des deux isomères.

Bibliographie

1. *Martin E.* et *Berner Ch.:* Travaux de Chimie alimentaire et d'hygiène **63**, 127—132 (1972).

Microdosage du mercure total dans les denrées alimentaires et les cosmétiques

Cl. Corvi, Laboratoire cantonal, Genève
(Chimiste cantonal: *Ch. Berner)*

La plupart des méthodes classiques de dosage du mercure sont précédées d'une minéralisation par voie humide du produit à analyser. Cette minéralisation sulfo-nitrique (1, 2, 3) ou sulfo-nitro-perchlorique (4, 5) est longue et fastidieuse pour une prise d'échantillon importante. De plus, elle nécessite une quantité trop grande de réactifs qui sont souvent impurs (6, 7) et les pertes par volatilisation sont à craindre, sauf dans le cas d'utilisation d'appareils tels que l'appareil de *Klein* repris par *Pien* (2, 3).

Pour pallier ces inconvénients, nous utilisons une méthode de minéralisation avec volatilisation du mercure, méthode rapide utilisant très peu de réactifs.

Méthode

I. Principe

L'échantillon est minéralisé dans un four à 550 ° C et le mercure volatilisé est piégé par aspiration et barbottage dans une solution acide de permanganate de potassium. Le mercure ionique est ensuite extrait du piège (après réduction du

permanganate), à l'aide d'une solution de dithizone dans le chloroforme, à pH 1. Le dithizonate de mercure formé est purifié par chromatographie sur couche mince et, après récupération, l'extinction de la solution obtenue est mesurée à 483 nm (8).

II. Appareillage

Dispositif pour chromatographie sur couche mince (plaques de 10×20 cm) et applicateur de bande de type «Camag».

Spectrophotomètre «Zeiß PMQ II».

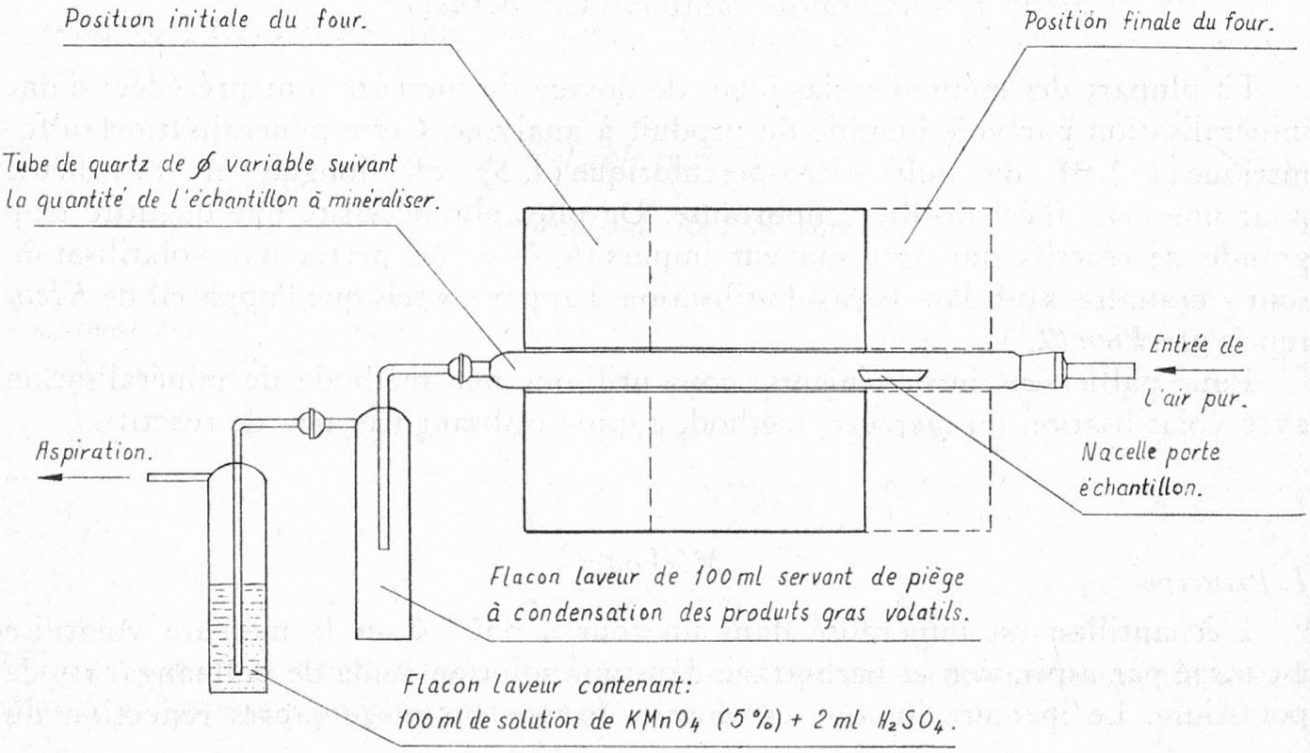
Four avec canne pyrométrique
puissance: 650 watts
longueur: 30 cm
température au centre du four: 550 ° C.

Tubes de quartz: longueur 50 cm
⌀ intérieur 30 mm (pour les denrées alimentaires)
20 mm (pour les prises réduites: étalons, cosmétiques, . . .)

Flacons laveurs

Le tube de quartz, les flacons laveurs de 100 ml et le four sont disposés selon la figure 1.

Figure 1



III. Reactifs

Ils doivent être très purs.

— H_2SO_4 p. a.
— $KMnO_4$ p. a.
— chlorhydrate d'hydroxylamine p. a. (solution saturée)
— ammoniaque conc. p. a.
— acétate de sodium p. a. (solution saturée).
— chloroforme rectifié
— Kieselgel G Merck
— méthanol p. a.
— dithizone dans le chloroforme:
  — solution à 0,01 %
  — solution à 0,001 %
— benzène
— solution aqueuse contenant 5 % de $KMnO_4$ et 2 % de H_2SO_4
— HCl

IV. Calcination

Mettre en place les flacons laveurs constituant le piège (voir Figure 1). Introduire dans le 2ème flacon laveur 100 ml de solution aqueuse à 5 % de $KMnO_4$ et 2 % de H_2SO_4. Brancher l'aspiration à la sortie du dispositif et régler celle-ci à un débit de l'ordre de 250 à 300 ml/min. Le four étant à sa température de fonctionnement et en position initiale par rapport au tube, introduire la nacelle contenant l'échantillon pesé (jusqu'à 15 g) dans l'entrée du tube de quartz ($\simeq$ 100 ° C). Après 10 minutes, avancer le four jusqu'à la nacelle ($\simeq$ 230 ° C). Toujours par déplacement du four, amener cette dernière progressivement à 550 ° C (position finale).

Une calcination complète demande environ 1 h. Les projections éventuelles de produit à l'intérieur du tube sont minéralisées en fin de manipulation par déplacement du four de façon à engager totalement l'entrée du tube de quartz dans le four.

V. Extraction

La minéralisation étant terminée, transférer quantitativement le permanganate dans un ballon rond de 250 ml. Porter cette solution à ébullition à reflux pendant 15 minutes afin de parfaire la minéralisation. Après refroidissement, la solution de permanganate est réduite par addition d'une solution saturée de chlorhydrate d'hydroxylamine. Ajouter ensuite 5 ml d'une solution saturée d'acétate de sodium. Amener le pH à 1 par NH_4OH ou H_2SO_4 et transvaser dans une ampoule à décanter. Extraire successivement avec 2 fois 5 ml de $CHCl_3$. Ces extraits chloroformiques sont rejetés.

Extraire ensuite la solution aqueuse avec plusieurs portions de solution chloroformique de dithizone à 1 mg/100 ml (0,001 %). Cette extraction est poursuivie jusqu'à coloration inchangée du réactif. Terminer l'extraction par 5 ml de chlo-

roforme pur. Réunir les solutions chloroformiques dans un petit Erlenmeyer. Eviter de conserver cette solution, même au réfrigérateur, car la décomposition est rapide.

VI. Contrôle de l'extraction

Afin de s'assurer que les conditions opérationnelles sont respectées, ajouter à la solution aqueuse précédemment extraite à la dithizone 5 ou 10 µg de Hg^{++} ionique* puis extraire dans les mêmes conditions et avec la même quantité de solution de dithizone que pour l'analyse initiale. Cette solution chloroformique témoin de dithizonate de Hg^{++} est ensuite traitée parallèlement à la solution d'analyse lors de la chromatographie sur couche mince.

Préparer des plaques de Kieselgel G de 10×20 de manière usuelle. Les activer 1 h à 135 ° C. Eliminer les impuretés en procédant à une première chromatographie avec le solvant HCl/CH_3OH (1:9). Le solvant doit monter jusqu'au bord supérieur de la plaque. Laisser sécher à l'air et réactiver 1 h à 130 ° C. Par grattage, éliminer la bande frontale contenant les impuretés. Transvaser les solutions chloroformiques de dithizonates dans de petits ballons cœur de 50 ml en évitant le passage des gouttes d'eau pouvant éventuellement se trouver sur les parois de l'Erlenmeyer. Evaporer sous vide. Refroidir les ballons au congélateur et y introduire 0,20 ml de $CHCl_3$ pour redissoudre le résidu (réduire l'évaporation en évitant de réchauffer le ballon avec la main).

Déposer à l'aide de l'appareil applicateur «Camag» une bande de 120 µl de solution, en 3 passages successifs. Développer avec le benzène comme solvant. Le dithizonate de Hg^{++} donne une bande jaune orange de R_f 0,5 environ (juste au-dessus de la bande violette du cuivre).

Gratter la bande et recueillir le matériel dans un petit tube à centrifuger. Ajouter 3 ml de CH_3OH, bien remuer avec une spatule, centrifuger 5 minutes et laisser la centrifugeuse s'arrêter sans freinage.

Remarque

Les R_f des dithizonates de métaux extractibles dans les conditions ci-dessus sont les suivantes:

Dithizonate de Cu: $R_f \sim 0{,}4$
Dithizonate de Ag: $R_f \sim 0$

Si l'argent doit être séparé, développer la plaque avec le solvant méthanol-benzène (1:125 v/v).

Spectrophotométrie:

Décanter prudemment dans une cuve de 1 cm d'épaisseur la solution de dithizonate de Hg^{++} centrifugée et mesurer l'extinction à 483 nm par rapport à CH_3OH. Comparer l'extinction à celle que donne le témoin dans les mêmes conditions. La

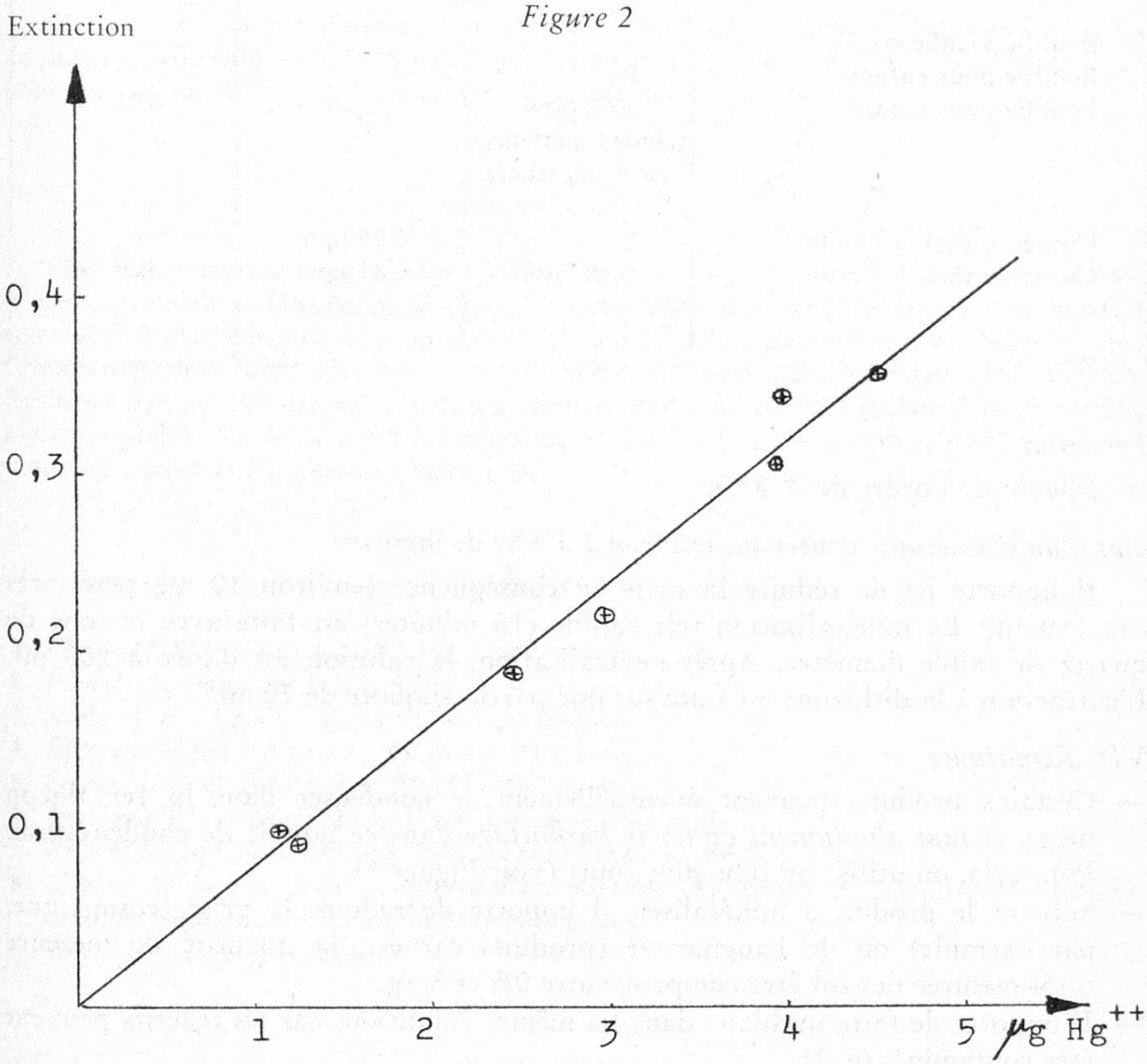
* Acétate mercurique exprimé en Hg (II).

teneur en Hg peut également être déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage obtenue dans les mêmes conditions opératoires (voir Figure 2).

VII. Résultats

A partir d'étalons de mercure organique, nous avons retrouvé en moyenne 95 % du mercure. Lors d'essais complémentaires effectués sur des solutions et produits alimentaires additionnés de mercures organiques et minéraux, les quantités de mercure retrouvées ont varié entre 93 et 112 %.

Figure 2



Courbe d'étalonnage

Sensibilité

Après extraction du dithizonate, il est possible de mesurer 0,5 µg de mercure, ce qui correspond à une limite de détectabilité de 0,03 ppm pour une prise d'essai de 15 g. On peut encore apprécier à l'oeil sur la plaque chromatographique une bande contenant environ 0,25 µg de mercure.

Tableau 1

Echantillon	Mercure (Hg^{++}) ajouté	Quantité retrouvée	% retrouvé
Blanc des réactifs	0	0	—
Acétate de phényle mercure	5,9 µg	5,2 µg	88 %
Acétate de phényle mercure	5,9 µg	5,5 µg	93 %
Acétate de phényle mercure	7,55 µg	7,25 µg	96 %
Bouillie viande/œufs			
Bouillie pour enfants	0	0	—
Bouillie pour enfants	0,60 ppm (chloro-méthoxy-éthyl-mercure)	0,61 ppm	102 %
Conserve thon à l'huile	0	0,26 ppm	—
Conserve thon à l'huile	0,187 ppm	0,41 ppm (0,26+0,187)	100 %

Précision

Elle est de l'ordre de ± 8 %.

Cas d'un cosmétique contenant environ 2 à 3 % de mercure

Il importe ici de réduire la prise en conséquence (environ 10 mg pesés très exactement). La minéralisation très rapide (15 minutes) est faite avec le tube de quartz de faible diamètre. Après neutralisation, la solution est diluée à 200 ml. L'extraction à la dithizone est faite sur une partie aliquote de 20 ml.

VII. Remarques

— Certains produits peuvent éventuellement se condenser dans le 1er flacon piège. *Il faut absolument éviter le barbottage* dans ce liquide de condensation. Pour cela, on utilise un tube plus court (voir Figure 1).

— Suivant le produit à minéraliser, il importe de réduire la prise (cosmétique, par exemple) ou de l'augmenter (produits carnés), la quantité de mercure total mesurée devant être comprise entre 0,5 et 5 µg.

— Il importe de faire un blanc dans les mêmes conditions car les réactifs peuvent être contaminés (6, 7).

— En cas de nécessité, purifier l'air par la mise en place à l'entrée du tube à minéralisation d'un flacon laveur contenant environ 100 ml de la solution acide de permanganate.

— Pour séparer le dithizonate de mercure, l'utilisation de la chromatographie sur couche mince permet d'éliminer les interférences avec le cuivre lors de la mesure spectrophotométrique.

— Il est très important de laver l'appareillage à l'acide nitrique dilué et à l'eau distillée afin d'éviter les contaminations dues à l'adsorption du mercure sur le verre (3, 9).

Résumé

Il est proposé une méthode rapide de dosage du mercure dans les denrées alimentaires et les cosmétiques, basée sur une minéralisation par voie sèche avec fixation du mercure volatilisé dans une solution acide de permanganate. Après purification par chromatographie sur couche mince, le mercure est déterminé spectrophotométriquement.

Le rendement moyen obtenu est de l'ordre de 90 à 100 % pour les diverses catégories de denrées alimentaires (produits végétaux, produits carnés, poissons et conserves de poissons). La limite de sensibilité est de 0,25 µg de mercure total.

Zusammenfassung

Eine Schnellmethode für die Quecksilberbestimmung in Lebensmitteln und Kosmetika wird vorgeschlagen. Das durch trockene Mineralisation verflüchtigte Quecksilber wird in einer sauren Permanganat-Lösung zurückgehalten. Nach Reinigung mittels Dünnschicht-Chromatographie wird das Quecksilber spektrophotometrisch bestimmt. Die mittlere Ausbeute beträgt für die verschiedenen untersuchten Lebensmittel (pflanzliche Produkte, Fleischprodukte, Fische und Fischkonserven) 90 bis 100 %. Die Empfindlichkeit der Methode liegt bei 0,25 µg Gesamt-Quecksilber.

Références

1. *Elmore J. W.:* J.A.O.A.C. **29** 387—389 (1946).
2. *Pien J.:* Annales des falsifications 266 (1954).
3. *Klein A. K.:* J.A.O.A.C. **35** 537—542 (1952).
4. *Epps E. A.* Jr.: J.A.O.A.C. **49** 793—795 (1966).
5. *Smart A. A.* et al.: Analyst **94** 143—147 (1969).
6. *Toribara T. Y.:* Amer. Indust. Hygiene assoc. Journal.
7. *Report by the joint mercury residues panel,* Analyst **86** 608 (1961).
8. *Manuel suisse des denrées alimentaires,* volumme II, projet du chapitre 45: Métaux toxiques, impuretés métalliques, éléments traces.
9. *Corvi Cl.:* en préparation.