

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
<b>Herausgeber:</b>	Bundesamt für Gesundheit
<b>Band:</b>	51 (1960)
<b>Heft:</b>	5
<b>Artikel:</b>	Le dosage du fluor dans les tissus animaux et végétaux et dans les denrées alimentaires
<b>Autor:</b>	Matthey, E. / Fassa, F. / Demole, V.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-982925">https://doi.org/10.5169/seals-982925</a>

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### 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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### 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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 05.02.2026

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

# Le dosage du fluor dans les tissus animaux et végétaux et dans les denrées alimentaires

Par *E. Matthey, F. Fassa et U. Demole*

(Laboratoire cantonal, Lausanne)

## *Introduction*

Les méthodes titrimétriques de dosage du fluor ont fait l'objet de nombreuses études. Citons *Willard* et *Winter*<sup>1)</sup>, *Armstrong*<sup>2)</sup>, *Margaret* et *Forster*<sup>3)</sup>, *Hell* et *Reynold*<sup>4)</sup>, *Wenger*, *Monnier* et *Vaucher*<sup>5)</sup>, *von Fellenberg*<sup>6)</sup>, qui ont proposé des procédés de dosage de cet élément.

## *Principe fondamental des méthodes*

Toutes ces méthodes reposent sur un principe commun:

Le matériel à analyser est minéralisé selon un procédé adéquat et le fluor est fixé sous forme stable. Cet élément est ensuite séparé des autres ions gênants sous forme d'acide fluosilicique par déplacement au moyen d'acide perchlorique, suivi d'une distillation et d'un entraînement à la vapeur d'eau, en présence de quartz pulvérisé.

Les conditions de cette distillation sont rigoureusement données et constituent un des facteurs caractéristiques de chacune des méthodes proposées.

La solution contenant l'acide fluosilicique est ensuite dosée colorimétriquement.

Le principe de cette colorimétrie est le suivant:

Les sels de thorium et de zirconium forment avec certains colorants organiques des laques colorées. Ces laques sont décomposées, donc décolorées, par l'action de l'ion fluor qui déplace l'ion métallique pour former des ions complexes stables.

Cette propriété permet le dosage de l'ion fluor par mesure colorimétrique de la laque partiellement décolorée.

Ce processus est très sensible et offre la possibilité de déterminer avec une précision suffisante des quantités d'ion fluor de l'ordre de grandeur de quelques γ.

## *Titration selon Banerjee*

*Banerjee*<sup>7)</sup> a proposé récemment l'emploi du sel sodique de l'acide 2,p.-sulfophénylazo, 1,8 dihydroxynaphtalène 3,6 disulfonique (SPADNS) comme colorant organique capable de former une laque carmin avec les sels de thorium.

Ce composé présente l'avantage (dans les conditions d'emploi précisées par l'auteur) sur les autres dérivés organiques décrits dans la littérature, d'être parti-

culièrement sensible à la décoloration par l'ion fluor de sa laque de thorium, augmentant ainsi la précision du dosage.

Aussi, après examen et vérification des diverses méthodes proposées, citées plus haut, avons nous donné la préférence à la technique de Banerjee (loc. cit.):

### *Réactifs*

1. NaOH 0,1 n
2. solution aqueuse de Th (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0,004 m (préparée au moyen Th (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> puriss Merck)
3. solution aqueuse d'indicateur SPADNS \*) 0,02 g dans 100 ml
4. solution tampon préparée au moyen de 200 ml. CH<sub>3</sub>COONa-n + 196 ml. HCl n diluée ad 1000 ml avec l'eau distillée.

### *Mode opératoire*

La solution à analyser, quelques ml, exempte d'ions gênants (voir plus loin) est introduite dans un tube de Nessler. Elle est neutralisée par NaOH 0,1 n jusqu'à virage de la phénolphthaléine puis diluée ad 50 ml. Le pH en est stabilisé par addition de 1 ml de la solution tampon. On ajoute encore 1 ml de l'indicateur SPADNS.

On titre lentement au moyen de la solution de Th (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0,004 m à l'aide d'une microburette jusqu'à identité de teinte avec une solution témoin.

La solution témoin se prépare de la manière suivante:

1 ml solution tampon  
1 ml indicateur SPADNS  
0,05 ml solution Th (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0,004 m  
le tout dilué à 50 ml dans un tube de Nessler.

La quantité d'ion F<sup>-</sup> dosé est calculée par référence à une courbe d'étalonnage préalablement obtenue à l'aide de solutions de NaF de concentration connue (1, 2, 5, 10 jusqu'à 100 γ F dans 50 ml).

### *Résultats en solution aqueuse pure*

Nous consignons dans le tableau suivant quelques résultats obtenus sur des solutions pures de NaF de concentrations connues et titrées directement, selon Banerjee.

\*) N.B.: A noter que le SPADNS ne se trouve pas comme tel dans le commerce. Il faut le préparer par copulation de l'acide sulfanique diazoté et de l'acide chromotropique selon Banerjee (8).

$\gamma$ ion F <sup>-</sup> introduits	$\gamma$ ion F <sup>-</sup> trouvés	Erreur en %
0	0	0
2,5	2,58	3,2
5,0	5,8	16
5,0	5,2	4,0
7,5	7,8	4,0
15	15,4	2,9
20	21	5,0
25	25,4	1,6
35	34,8	— 0,6
45	44,8	— 0,4
50	49	— 2,0
55	56,6	2,9
65	64,7	— 0,5
75	77,8	3,5
85	85,6	0,7
100	97,5	— 2,5
200	192,5	— 3,7
300	300	0
400	400	0
500	465	— 7,0
600	582,5	— 2,9
700	670	— 4,3
800	780	— 2,5
900	882	— 2,0
1 000	1 050	5,0
1 000	1 000	0
38 000	37 500	— 1,3
38 000	37 700	— 0,8
38 000	36 420	— 4,3

L'erreur observée reste dans les marges admissibles pour un microdosage. Un des facteurs de succès réside, d'après *Banerjee*, dans l'absence de matières organiques dans la solution à analyser.

Certains ions minéraux deviennent gênants lorsqu'ils dépassent dans la prise (50 ml) les quantités suivantes:

PO <sub>4</sub> <sup>3--</sup>	5 mg	Cl <sup>-</sup>	100 mg
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10 mg	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	500 mg
BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10 mg		

#### Fixation et séparation du fluor

Quel que soit le matériel à analyser (tissu végétal, animal ou denrée alimentaire) le fluor s'y trouve sous forme combinée, soit à l'état d'ion simple ou complexe, ou de composé organique.

Le fluor lui-même ne représente qu'une infime partie de la masse dans laquelle il faut le doser; il convient d'en effectuer la fixation et la séparation.

En principe, ces deux étapes du processus de dosage seront assurées par

1. l'incinération des matières organiques en milieu alcalin,
2. une distillation subséquente qui permettra de séparer le fluor, sous forme d'acide fluosilicique recueilli et titré selon la méthode de *Banerjee*.

### *Minéralisation des matières organiques*

L'incinération est un moyen simple et efficace d'éliminer les matières organiques dont la présence pertube, rappelons-le, la titration selon *Banerjee*.

Cette incinération doit avoir lieu en prenant les précautions nécessaires pour éviter toute perte de fluor, par addition d'hydroxyde de calcium purifié qui retient le fluor sous forme de fluorure de calcium, combinaison stable en tout cas jusqu'à 600°.

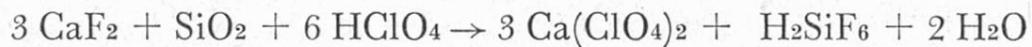
Si le matériel à analyser est liquide, on ajoute l'hydroxyde de calcium en excès.

Si le matériel est solide, on le sèche, pulvérise et délaye dans de l'eau à laquelle l'hydroxyde de calcium est ajouté.

Par conséquent, les deux étapes du procédé, évaporation d'abord, incinération prudente ensuite, ont toujours lieu en présence d'hydroxyde de calcium. Les conditions de travail varient selon la nature du matériel à analyser; nous les décrivons plus loin.

### *Séparation du fluor*

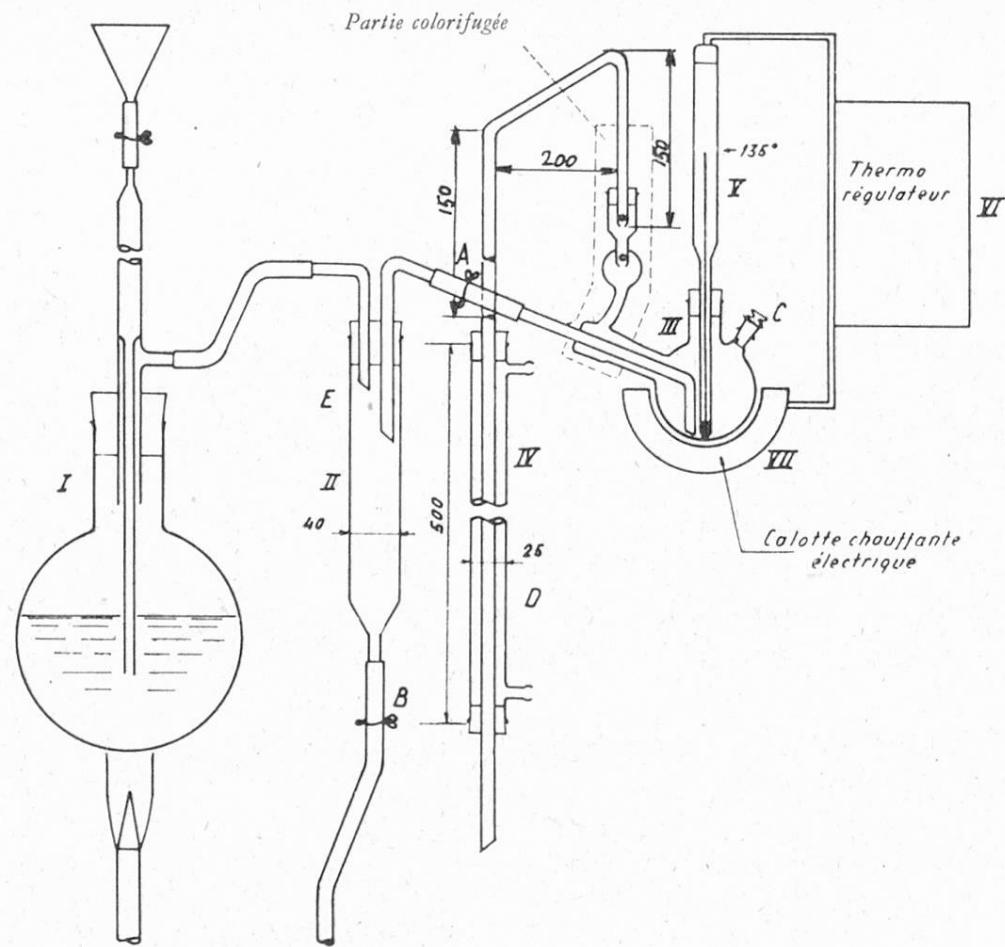
Le matériel entièrement minéralisé et alcalin, contenant le fluorure de calcium, est soumis à l'action de l'acide perchlorique concentré, en présence de quartz. L'acide fluosilicique formé est soumis à un entraînement à la vapeur d'eau:



*J. Michod* <sup>9)</sup>, dans sa thèse de doctorat, a contribué à l'amélioration de cette méthode. Il a notamment adapté à l'entraînement du fluor l'appareil de *Parnas* pour le dosage de l'azote selon *Kjeldahl*.

Il a proposé également un thermostat destiné à éliminer les causes d'erreur dues à des fluctuations excessives de la température de distillation. La température au niveau supérieur de la déflegmation doit être maintenue à  $135^\circ \pm 2^\circ \text{ C}$ .

La figure ci-après représente schématiquement l'appareil proposé pour la distillation et l'entraînement de vapeur de l'acide fluosilicique d'après *Michod*; on note que le tube en U incliné et renversé, reliant le ballon au réfrigérant est de plus grande dimension que celui proposé par *Michod* dans son travail original.



Cet appareil présente plusieurs avantages:

1. le col du ballon à distiller est muni d'un attrape-gouttes qui retient efficacement les gouttelettes d'acide perchlorique éventuellement entraînées par la vapeur;
2. la température de distillation est réglée automatiquement par un thermomètre à contact de mercure, qui commande un relai branché sur la calotte électrique chauffante, en tissu de verre. On assure ainsi une constance de température à la distillation de  $135 \pm 0,5^\circ \text{C}$ ;
3. en fin d'opération, la vidange du ballon à distiller a lieu automatiquement. La dépression consécutive à l'arrêt du chauffage dans le générateur de vapeur d'eau aspire le contenu du ballon à distiller. Le liquide se déverse dans une trappe.

#### *Remarque*

Il est préférable d'utiliser des ballons à distiller en verre d'Jena, plus neutre que le pyrex.

## *Purification de l'hydroxyde de calcium*

L'hydroxyde de calcium du commerce contient toujours des traces de fluorure de calcium. Il convient de le purifier en éliminant par distillation ces traces sous forme d'acide fluosilicique.

### *Mode opératoire*

Introduire 10 g Ca(OH)<sub>2</sub>, 40 ml HClO<sub>4</sub> à 60 % et 2 g de quartz en poudre dans l'appareil à distiller *Parnas-Michod*. Distiller selon le mode opératoire décrit au chapitre «urine», en ayant soin, toutefois, de faire passer 500 ml de distillat. Le résidu de la distillation est aspiré dans la trappe E. Le contenu de la trappe est filtré pour séparer le quartz de la solution de perchlorate de calcium.

Reprendre ce filtrat, ajouter 30 ml de soude caustique 20 %, l'hydroxyde de calcium précipite; il est filtré, lavé et séché à 110° C.

Nous relatons ci-après les modes opératoires précis ainsi que les résultats obtenus dans l'examen de matériel divers, à savoir:

### *Matériel physiologique*

1. urine
2. sang
3. poils et cheveux
4. organes internes ou parenchymateux
5. dents et os

### *Denrées alimentaires*

1. eau
2. lait
3. vin et jus de fruits
4. conserves de poisson
5. thé
6. légumes et fruits

## I. Matériel Physiologique

### *1. Dosage du fluor dans l'urine*

#### *Fixation*

Introduire 100 ml dans un bêcher. Ajouter 0,5 g de Ca(OH)<sub>2</sub> purifié, exempt de fluor. Agiter et transvaser quantitativement dans une capsule de quartz. Evaporer à sec au bain-marie, sécher à l'étuve pendant 2 heures à 130°, et augmenter progressivement la température à 300° C. Cette dernière opération exige 3 heures. Laisser refroidir, ajouter 0,2 g d'acétate de calcium et pulvériser le mé-

lange à demi-carbonisé. Incinérer prudemment à coloration rouge sombre, ou mieux au four à moufle à 580° C - 600° C. Maintenir la température pendant quelques heures encore.

### *Distillation*

Introduire une dizaine de billes de verre de 3 mm de diamètre environ dans le ballon à distiller. On peut effectuer de nombreuses distillations avant de remplacer ces billes.

Serrer à fond la pince A et desserrer la pince B. Reprendre le résidu de la calcination dans la capsule de quartz, par environ 5 ml d'eau. Transvaser quantitativement dans le ballon de l'appareil à distiller, en rincant une fois avec 2-5 ml d'eau. Ajouter 2 g de quartz en poudre et 4 g d'oxyde d'argent (pour fixer les chlorures). Compléter l'addition d'acide perchlorique jusqu'à concurrence de 20 ml.

Placer un ballon jaugé de 250 ml sous le réfrigérant D. Chauffer l'eau (distillée) du générateur de vapeur et enclancher le chauffage de la calotte électrique.

Après un laps de temps de 30 à 40 minutes, l'eau de transvasage est distillée et la température de 135° C est atteinte. Le relai interrompt le chauffage de la calotte (lampe-témoin). Forcer le débit de vapeur, fermer la pince B et ouvrir la pince A. Régler le débit de vapeur de façon à obtenir 250 ml de distillat en 15 minutes environ.

Le chauffage est ensuite interrompu, le contenu du ballon à distiller est aspiré dans la trappe E. Rincer le ballon à fond pour un dosage suivant.

Titrer le fluor d'après *Banerjee* dans une partie aliquote du distillat, selon l'importance de la quantité de fluor présente (voir page 339). Il est recommandé de travailler sur une quantité de l'ordre de grandeur de 20 γ dans la partie aliquote destinée à la titration, ce qui correspond très approximativement à une prise de 50 ml. Neutraliser la prise, avant titration, par de la soude 0,1 n.

### *Résultats*

No	ml urine	fluor dosé γ	Surcharge introduite dans l'urine - γ	Surcharge retrouvée - γ
1a	250	217,5	0	—
2a	250	245	25	27,5
1b	100	83	0	—
2b	100	131	50	48
3b	100	102	20	19
4b	100	92,5	10	9,5
5b	100	93,5	10	10,5
6b	100	93,7	10	10,7

## 2. Dosage du fluor dans le sang

### Fixation

Selon mode opératoire décrit pour l'urine. Quantités de matériel et de réactifs utilisés:

10 ml sang

0,1 g hydroxyde de calcium

0,1 g acétate de calcium

### Distillation

Selon mode opératoire décrit pour l'urine.

Quantité de réactif: 1,0 g oxyde d'argent.

Pour respecter les conditions optima de concentration pour la titration, recueillir le distillat en 5 fractions de 50 ml dans des tubes de Nessler.

### Titration

Neutraliser successivement les cinq fractions au moyen de soude 0,1 n avec la phénolphthaléïne comme indicateur.

Titrer successivement quatre fractions selon *Banerjee* et additionner les résultats obtenus. La cinquième fraction exempte de fluor est utilisée comme témoin.

### Résultats

ml sang	Fluor dosé γ	Surcharge introduite dans le sang γ	Surcharge retrouvée γ
10	16,2	0	0
10	138,5	120	122,3
10	256,0	240	239,8
10	367	360	350,8

## 3. Dosage du fluor dans des cheveux et poils

Etant donné la légèreté, la texture et la faible densité du matériel, il faut prendre quelques précautions pendant la calcination.

Prendre 3 g de poils, les couper en petits fragments, les introduire dans un creuset de quartz. Ajouter 0,1 g d'hydroxyde de calcium et 20 ml d'eau distillée. Mélanger et évaporer à sec au bain-marie. Poursuivre selon le mode opératoire décrit précédemment, en prenant toutefois la précaution de couvrir le creuset lors du séchage à l'étuve, et de la calcination.

### Distillation

Selon mode opératoire décrit, avec 0,5 g d'oxyde d'argent.

## *Titration*

Distiller 5 fois 50 ml et titrer successivement les quatre premières fractions, la cinquième sert de témoin.

## *Résultats*

No	g cheveux	$\gamma$ fluor dosé	Surcharge introduite dans le matériel $\gamma$ F	Surcharge retrouvée $\gamma$ F
1a	3,0	19	—	—
2a	3,0	18,8	—	—
3a	3,0	27,7	10	8,9
1b	3,0	33	—	—
2b	3,0	43,7	10	10,7
1c	3,0	14,4	—	—
2c	3,0	14,6	—	—
3c	3,0	23,8	10	9,3
4c	3,0	25,0	10	10,5

## *4. Dosage du fluor dans les organes internes ou parenchymateux*

### *Fixation*

La prise varie selon les quantités supputées de fluor à analyser. Elle sera hachée. Elle varie de 0,5 à 10 g.

Ajouter 0,1 g d'hydroxyde de calcium par g de matériel à analyser. Introduire le tout dans un ballon à fond plat de 300 ml, muni d'un réfrigérant. Ajouter 20 ml d'eau. On chauffe doucement à reflux pendant 3 h. Le contenu homogénéisé est transvasé dans une capsule de quartz, évaporer à sec au bain-marie. Pour rincer le ballon et faciliter le transvasage on peut utiliser de l'alcool.

Poursuivre selon mode opératoire usuel.

### *Distillation*

Selon mode opératoire décrit pour le sang. Recueillir 5×50 ml dans des tubes de Nessler.

## *Titration*

Selon Banerjee; successivement sur les quatre premières fractions, la cinquième servant de témoin.

*Remarque:* Nous avons indiqué notre mode opératoire et exposé nos résultats pour permettre une appréciation de la méthode utilisée.

## Résultats

Sorte de matériel	Fluor dosé γ/100 g sub- stance fraîche	Remarques
hypophyse (vache)	3,35	région de fluorose industrielle
»	3,55	
»	3,18	
»	2,65	
»	1,90	
»	2,20	
hypophyse (bœuf)	2,27	région témoin
»	3,55	
muscle bœuf	2,20	région de fluorose
muscle veau	0,28	région témoin
thyroïde lapin	0,19	Lausanne
thyroïde lapin	9,80	Lausanne
hypophyse lapin	68,50	intoxication expérimentale aiguë par NaF
cœur	4,83	id.
reins	5,0	id.

### 5. Dosage du fluor dans la dent et l'os

#### Dégraissage de l'os

Broyer l'os frais, dégraisser par extraction au benzène, dans un appareil de Soxhlet pendant 4 h. Sécher le résidu d'abord à 50°, puis à 110° pendant 1 heure.

#### Fixation

Pulvériser finement l'os ou la dent préalablement dégraissés. Sécher à 110°. Prendre 0,1 à 0,3 g (selon la concentration du fluor dans la poudre de dent ou d'os), ajouter 0,1 g d'hydroxyde de calcium et 10 ml d'eau, agiter fortement et effectuer l'évaporation, le séchage et la calcination comme dans les cas précédents.

#### Distillation

Reprendre le résidu calciné par 2-5 ml d'eau. Transvaser et rinçer avec 2-5 ml HClO<sub>4</sub> à 60 %, puis à deux reprises avec 2-5 ml d'eau. Ajouter 2 g de quartz en poudre. Compléter par HClO<sub>4</sub> jusqu'à concurrence de 15 ml et distiller à 250 ml.

#### Titration

Recueillir 250 ml de distillat et faire le titrage sur une partie aliquote selon Banerjee.

## Résultats

Espèces	mg F/100 g de matière sèche	Remarques
os	192,5	tarse de canard morillon
»	149,1	tarse de foulque
»	40,6	tarse de faisand
»	39,5	cubitus d'un squelette magdalénien f
»	46,7	os temporal d'une tombe romaine
»	2625	fragment d'os provenant du voisinage de l'oréopithèque
dent	17,74	enfant de 11 ans
»	33,00	enfant de 8 ans consommant 1 mgF/jour
»	28,5	enfant de 12 ans consommant 1 mgF/jour
»	27,2	enfant de 10 ans consommant 0,75 mgF/jour
»	18,78	enfant de 14 ans
face triturante	11,2	}
dentine	20,4	adulte de Lausanne
racine de dent	24,6	

## II. Denrées alimentaires

### *1. Dosage du fluor dans l'eau*

#### *Fixation*

Evaporer 100 ml d'eau dans une capsule de platine ou de quartz en présence de 0,1 g d'hydroxyde de calcium. Evaporer à sec. Sécher le résidu à l'étuve à 130° C pendant 1 heure, augmenter progressivement la température jusqu'à 300° C pendant une seconde heure. Calciner prudemment au rouge-sombre, ou au four à moufle à 580-600° C, pendant 3 heures au minimum.

#### *Distillation*

Reprendre le résidu sec, refroidi, par 2-5 ml d'eau, pour transvaser dans le ballon de l'appareil à distiller. Rincer avec 2-5 ml d'acide perchlorique à 60 %, puis à deux reprises avec 2-5 ml d'eau. Compléter la quantité d'acide perchlorique jusqu'à concurrence de 15 ml. Ajouter 0,1 g d'oxyde d'argent. Poursuivre la distillation selon le mode opératoire décrit (page 345).

#### *Titration*

Distiller 250 ml si la concentration dépasse 0,5 mg/l, et titrer sur une partie aliquote.

En cas de concentration plus faible, distiller 5×50 ml, titrer successivement les quatre premières fractions, la cinquième servant de témoin.

### Résultats pour 100 ml d'eau

No	Provenance	Fluor dosé γ	Surcharge γ	Surcharge retrouvée γ
1	Aigle VD	21,2	—	—
2	»	85	—	—
3	»	105	20	20
4	»	133,5	50	48,5
5	»	184	100	99
6	Möhlin AG	35	—	—
7	Scudellate TI	17,2	—	—
8	Loèche-les-Bains VS	173,7	—	—
9	Zeglingen BL	47,2	—	—
10	Lausanne	22	—	—
11	Lausanne	22,4	—	—
12	Lavey-les-Bains VD	407,5	—	—

### 2. Dosage du fluor dans le lait

#### Fixation

A 100 ml de lait ajouter 0,5 g d'hydroxyde de calcium et agiter pendant 2-3 min. Evaporer ce mélange à sec, dans une capsule de platine ou de quartz. Pour suivre le séchage et la calcination selon le mode opératoire décrit (page 344/45).

L'adjonction d'acétate de calcium dans le lait est superflue.

#### Distillation

Reprendre le résidu calciné par 2-5 ml d'eau; transvaser dans le ballon à distiller; rincer successivement avec 2-5 ml d'acide perchlorique à 60 %, puis à deux reprises avec 2-5 ml d'eau (compléter la quantité d'acide perchlorique à 20 ml). Ajouter 1,0 g d'oxyde d'argent.

Recueillir le distillat dans 5 tubes de Nessler à 50 ml chacun, le dernier servant de témoin.

#### Titration

Titrer selon *Banerjee* sur les premières fractions de 50 ml.

### Résultats

No	ml de lait	γ Fluor trouvé	Surcharge γ F	Surcharge trouvée γ F
1a	100	12	0	0
1b	100	20	0	0
2b	100	20,3	0	0
3b	100	29,5	10	9,5
4b	100	37,8	20	17,8
5b	100	46,8	30	26,8

### 3. Dosage du fluor dans le vin et les jus de fruits

#### Fixation

Prendre 100 ml de vin ou de jus de fruit. Neutraliser au moyen d'hydroxyde de calcium jusqu'à virage de la phénolphthaléïne, ajouter ensuite 0,1 g d'hydroxyde de calcium en excès.

Poursuivre l'évaporation, le séchage et la calcination comme pour le lait.

#### Distillation

Reprendre le résidu minéralisé par 2-5 ml d'eau. Transvaser et rincer avec 2-5 ml d'acide perchlorique, puis à deux reprises avec 2-5 ml d'eau. Compléter l'acide perchlorique jusqu'à concurrence de 20 ml.

Ajouter 0,5 g d'oxyde d'argent et poursuivre la distillation selon le mode opératoire décrit (page 344/45).

#### Titration

Recueillir 5×50 ml dans des tubes de Nessler, et titrer selon *Banerjee* sur les 4 premières fractions de 50 ml.

#### Résultats

No	Echantillon	ml	γ Fluor trouvé	Surcharge γ F	Surcharge trouvé γ F
1a	grape-fruit	100	14,6	0	0
2a	grape-fruit	100	15,9	0	0
3a	grape-fruit	100	34,5	20	19,3
1a	jus de pommes (Obi)	100	5,8	0	0
2a	jus de pommes (Obi)	100	15,4	10	9,6
1a	vin blanc, Morges La Côte	100	20,2	0	0
1b	id.	100	24,6	5	4,4
1b	vin blanc, Nyon La Côte	100	18,9	0	0
2b	id.	100	24,5	5	5,6
1a	moût Aigle	100	92	0	0
2b	moût Aigle	100	103,5	10	10,5

### 4. Dosage du fluor dans les conserves de poisson

#### Fixation

Introduire 5 g de produit dans un ballon de 300 ml muni d'un réfrigérant à reflux. Ajouter 0,5 g d'hydroxyde de calcium et faire bouillir doucement pendant 3 heures.

Transvaser quantitativement dans une capsule de quartz. Rincer avec de l'eau, ensuite avec de l'alcool. Evaporer à sec.

Sécher et calciner selon le mode opératoire décrit (page 344/45).

### Distillation

Reprendre, transvaser et rincer selon le mode opératoire décrit pour le lait. Recueillir le distillat  $5 \times 50$  ml dans 5 tubes de Nessler.

### Titration

Titrer selon *Banerjee* sur les 4 premières fractions de 50 ml.

### Résultats

No	Echantillon	g d'échantillon	$\gamma$ Fluor trouvé	$\gamma$ Fluor surchargé	Surcharge trouvée $\gamma$ F
1a	thon	5	57	0	0
2a	thon	5	57	0	0
3a	thon	5	80	20	23
4a	thon	5	102,5	40	45,5
1a	sardines	5	179,5	0	0
2a	sardines	5	179,5	0	0
3a	sardines	5	199,5	20	20

### 5. Dosage du fluor dans le thé

#### Fixation

Prendre 1,0 g de thé en poudre fine. Ajouter 0,1 g d'hydroxyde de calcium et 20 ml d'eau, agiter fortement et poursuivre l'évaporation, le séchage et la calcination comme dans les cas précédents.

#### Distillation

Reprendre le résidu par 2-5 ml d'eau. Transvaser et rincer avec 2-5 ml d'acide perchlorique, puis à deux reprises avec 2-5 ml d'eau.

Compléter l'acide perchlorique jusqu'à concurrence de 20 ml.

Ajouter 1 g d'oxyde d'argent et 2 g de quartz en poudre et poursuivre la distillation comme mentionné dans les pages précédentes.

#### Titration

Recueillir 250 ml de distillat et faire le titrage sur une partie aliquote selon *Banerjee*.

## Résultats

Origine	g d'échantillon	$\gamma$ Fluor trouvé	Surcharge $\gamma$ F	Surcharge trouvée $\gamma$ F
thé Ceylan	1,0	119,2	—	—
thé Ceylan	1,0	117,2	—	—
thé Ceylan	1,0	105,2	—	—
Chine parfumé	1,0	99	—	—
Chine parfumé	1,0	111,5	—	—
Chine courant	1,0	112,5	—	—
Chine courant	1,0	112,5	—	—
Chine courant	1,0	133	20	20,5

### 6. Dosage du fluor dans des produits végétaux (légumes, salades, fruits)

#### Fixation

Débiter en petits morceaux, sécher à l'étuve à 105°. Pulvériser au moyen d'un «mixer».

Prendre 5 à 50 g de produit sec (selon la concentration du fluor), ajouter 20 ml d'eau et 0,5 g d'hydroxyde de calcium purifié.

Agiter, évaporer, sécher et calciner comme dans le cas du thé.

#### Distillation

Agir exactement comme dans les cas précédents, ajouter 1,0 g d'oxyde d'argent.

#### Titration

Recueillir 5×50 ml de distillat dans 5 tubes de Nessler, et titrer selon Banerjee sur les 4 premières fractions de 50 ml.

## Résultats

No	Echantillon	% matière sèche	g matière sèche	$\gamma$ Fluor trouvé	mg F 100 g matière fraîche	mg F 100 g matière sèche
1a	pomme de terre	22,5	50	14,3	0,0063	0,028
2a	pomme de terre	22,5	50	13,1	0,0058	0,026
1a	salade (Préverenges)	6,22	5,0	27,9	0,035	0,56
2a	salade (Préverenges)	6,22	5,0	28	0,035	0,56
1b	salade (Préverenges)	4,7	5,0	33,4	0,031	0,67
2b	salade (Préverenges)	4,7	5,0	32,3	0,030	0,65
	pommes et poires (Lausanne)	13	20	40,3	0,026	0,20

### *Conclusions*

Nous avons dosé le fluor dans plusieurs espèces de matériel physiologique (urine, sang, tissus parenchymateux, os, dents), ainsi que dans diverses denrées alimentaires (eau, jus de fruits, lait, vin, fruits et conserves).

Les observations faites permettent de tirer les conclusions suivantes:

1. en vérifiant la précision de plusieurs méthodes de microdosage du fluor proposées par divers auteurs, nous avons donné la préférence à la méthode de *Banerjee*;
2. calcinant par paliers successifs jusqu'à 600° C, nous avons décrit les conditions analytiques indispensables à la fixation de l'ion fluor des composés organiques ou minéraux par l'ion calcium, pour éviter des pertes par décomposition ou volatilisation;
3. dans ce but, nous proposons l'emploi de l'hydroxyde de calcium «puriss» et avons constaté (comme d'autres auteurs l'ont signalé) que celui-ci contient toujours des traces de fluor (2-10 mg % g). Il convient donc de purifier ce réactif ou de déduire des résultats obtenus la quantité de fluor qu'il contient. Cette précaution n'est pas superflue, divers auteurs la négligent;
4. nous confirmons, avec divers auteurs, que la constance de la température pendant la distillation est un facteur de succès dans le dosage du fluor. — L'appareillage de *Parnas*, modifié par *Michod*, donne entière satisfaction à ce sujet, et assure des conditions propres à éliminer l'influence des ions gênants, ainsi que l'entraînement intempestif d'acide perchlorique;
5. nous avons réuni ces divers éléments et proposons des modes opératoires précis adaptés au dosage du fluor dans les milieux étudiés;
6. nous avons vérifié l'exactitude de la méthode par surcharges connues d'ion fluor au matériel étudié, et dosage subséquent.

### *Zusammenfassung*

Es wurde der Fluorgehalt von physiologischem Material und verschiedenen Lebensmitteln bestimmt. Für Mikrobestimmungen erwies sich die Methode nach *Banerjee* als die zuverlässigste.

Bei der hier erforderlichen Umwandlung des Fluors in Calciumfluorid, ist es äusserst wichtig, dass nur absolut fluorfreies Calciumhydroxyd zur Verwendung kommt. Es wird deshalb eine Methode zur Reinigung von Calciumhydroxyd beschrieben. Das Fluorid wird dann als Siliziumfluorwasserstoff durch Destillation abgetrennt, wobei eine möglichste Konstanz der Temperatur zur Erzielung genauer Resultate erforderlich ist. Eine geeignete Apparatur zu diesem Zweck wird vorgeschlagen.

### *Summary*

The fluorine content of various materials (urine, blood, bones, teeth, various food-stuffs) has been determined. The method used is *Banerjee's* microdetermination procedure, which has been studied in detail and found to be reliable and satisfactory.

## Bibliographie

- <sup>1)</sup> H. H. Willard & Winter. Ind. Eng. Ch. Anal. Ed. 5 7 (1933)
- <sup>2)</sup> W. D. Armstrong. Ind. Eng. Ch. Anal. Ed 5 300 (1933)
- <sup>3)</sup> Margaret & D. Forster. Ind. Eng. Ch. Anal. Ed. 5 235 (1933)
- <sup>4)</sup> H. J. Hell & C. H. Reynold. Anal. Chem. 22 448-51 (1950)
- <sup>5)</sup> P. Wenger, D. Monnier, R. Vaucher. Helv. Chim. Acta 33 1-10 (1950)
- <sup>6)</sup> Th. von Fellenberg, diese Mitt. 28, 150 (1937)  
— und diese Mitt. 29, 286 (1938)
- <sup>7)</sup> G. Banerjee. Anal. Chim. Acta 13 409 (1955)
- <sup>8)</sup> G. Banerjee. Anal. Chim. Acta 13 417 (1955)
- <sup>9)</sup> J. Michod. Helv. Chim. Acta 37 598 (1955)

## Comparaison entre les appareils utilisés en Suisse pour le piègeage de la fumée

Par Ch. Dietrich

(Laboratoire de recherches, Baumgartner Papiers S.A., Lausanne)

### 1. Introduction

Si les appareils à fumer les cigarettes sont, en Suisse, standardisés, il n'en est pas de même des appareils de piègeage qui sont très différents les uns des autres.

Ces divers appareils peuvent se rattacher à deux types généraux:

- a) les pièges électrostatiques
- b) les flacons laveurs.
  - a) Les pièges électrostatiques utilisés en Suisse sont de deux types différents:
    - le piège à cathode intérieure, de gros volume (Système Eschlé<sup>1)</sup>)
    - le piège à cathode extérieure, de petit volume (Système Cigarette Components).
  - b) Les flacons laveurs sont aussi de deux types:
    - les flacons laveurs à faible résistance où la fumée barbotte dans du chloroforme; son contact avec le solvant étant prolongé par une chicane intérieure en forme de spirale.
    - les flacons laveurs à forte résistance où le courant de fumée est ralenti et fragmenté par un passage à travers un verre fritté.

Nous avons comparé les résultats en goudrons et en nicotine de trois appareillages afin de nous rendre compte s'il existait une correction possible permettant de comparer les différents résultats.