

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	56 (1965)
Heft:	3
Artikel:	Modification de la méthode de dosage du diphenyle dans les agrumes par chromatographie en phase gazeuse
Autor:	Vogel, J. / Deshusses, J.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-982200

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: 27.01.2026

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

Modification de la méthode de dosage du diphényle dans les agrumes par chromatographie en phase gazeuse

Par *J. Vogel et J. Desbusses*
Laboratoire cantonal de chimie, Genève

Dans un mémoire précédent (1), nous avons proposé de doser par chromatographie en phase gazeuse le diphényle contenu dans les agrumes et les papiers qui entourent ces fruits.

L'appareil dont nous nous étions servis était le Perkin-Elmer modèle 116 muni d'un détecteur à thermistance.

Le système de détection à ionisation de flamme étant d'une sensibilité beaucoup plus grande, son adoption nous a permis de simplifier considérablement la méthode que nous avons décrite.

L'appareil que nous utilisons actuellement est l'Aerograph Hy-Fl, modèle 600 c mais il va sans dire que n'importe quelle autre marque d'appareil équipé d'un système à ionisation de flamme peut être adopté en choisissant la colonne convenable.

Principe de la méthode

Le diphényle est séparé par distillation en milieu légèrement acide, il est retenu par passage du distillat, en système continu, à travers une couche de cyclohexane. Après interruption de la distillation, le cyclohexane est amené à un volume de 10 ml. Deux microlitres de la solution de cyclohexane sont injectés dans l'appareil.

Appareils

Appareil à distiller. L'appareil est identique à celui que nous avons utilisé et décrit précédemment.

Aerograph Hy-Fl, modèle 600 c, muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Evaporateur rotatif sous vide.

Solutions

Acide sulfurique concentré.

Produit anti-mousse 424 de Rhône-Poulenc.

Cyclohexane.

Solution étalon de diphényle à 10 mg/ml dans le cyclohexane.

Extraction du diphenyle

Mode opératoire

Peser environ 400 g de fruit, détacher l'écorce, peser l'écorce puis la couper en petits fragments. Introduire cette prise dans le ballon rodé de l'appareil à distiller, ajouter de l'eau distillée de manière à avoir un volume total de 500 ml environ. Ajouter 1 ml d'acide sulfurique concentré et quelques gouttes de produit antimousse.

S'il s'agit d'analyser le papier qui sert à envelopper les fruits, opérer de manière identique en effectuant une prise de 5 à 8 feuilles dont on a déterminé la surface et que l'on coupe en petits fragments.

Verser de l'eau distillée dans le perforateur jusqu'à ce que le niveau de l'eau dépasse nettement l'embranchement inférieur du tube latéral puis 10 ml de cyclohexane. Adapter le ballon et le réfrigérant au perforateur. Porter à l'ébullition assez vive durant deux heures.

Après refroidissement, laisser couler l'eau contenue dans le perforateur. Sécher le robinet d'écoulement à l'aide d'un fragment de papier filtre. Laisser couler le cyclohexane dans un flacon jaugé de 10 ml. Durant le fonctionnement de l'appareil, le volume du cyclohexane introduit au départ dans le perforateur a un peu diminué. Compléter le volume au trait de jauge en laissant couler goutte à goutte du cyclohexane le long des parois de l'extracteur.

La solution ainsi obtenue est prête pour la chromatographie en phase gazeuse.

Chromatographie

Colonne	10 % d'Apiezon «L» sur chromosorb W, 80/100 mesh
Dimensions	Diamètre: 1/8 inch; longeur: 5 ft
Température	195 °
Gaz porteur	Azote
Débit du gaz	25 ml/minute
Quantité injectée	2 µl

Dans les conditions fixées, le diphenyle présente un temps de rétention de 6,2 minutes et l'ortho-phénolphénol de 10,5 minutes.

Dosage

Effectuer un premier chromatogramme de la solution de cyclohexane. Prélever ensuite 5 ml de cyclohexane, ajouter une quantité connue de diphenyle sous forme d'un volume déterminé de la solution étalon dans le cyclohexane. Effectuer un second chromatogramme.

Si l'adjonction est de 0,1 ml de la solution étalon à 5 ml de cyclohexane, la quantité correspondante est de 5 ppm lorsque la prise de départ est de 400 g de fruit.

Calcul

Appliquer la formule suivante qui tient compte de l'augmentation du volume de la solution:

$$X = \frac{E \cdot S_1}{(1 + V) S_2 - S_1}$$

S_1 = Surface du pic du diphényle obtenu sur le premier chromatogramme.

S_2 = Surface du pic du diphényle après étalonnage interne.

V = Volume de solution étalon ajouté par ml de solution de cyclohexane à analyser.

E = Mg de diphényle étalon ajouté par ml de solution à analyser.

X = Quantité en mg de diphényle présent dans 1 ml de solution à analyser.

Analyse de routine

Une détermination semi-quantitative peut être faite très simplement en prélevant directement dans le perforateur, à l'aide de la seringue d'injection, 2 µl de la solution de cyclohexane que l'on chromatographie. On compare le chromatogramme obtenu avec celui d'une solution étalon de diphényle. L'analyse est ainsi réduite à un minimum de manipulations tout en donnant une bonne approximation de la quantité de diphényle présente dans l'échantillon analysé.

Résultats

Fruits	Diphényle ppm	o-Phénylphénol ppm
Oranges Moro FC, Catane	0	0
Oranges Moro, Sicile	0	0
Oranges sanguinelle, Maria di Licodia	0	0
Oranges Bani, Italie	0	0
Oranges Paterno Facchin, Italie	0	0
Oranges Sucro, Espagne	0	0
Oranges Sagunto, Espagne	0	0
Oranges, Jaffa	44,5	0
Mandarines Dona Lola, Sicile	4,7	0
Clémentines Lentini, Italie	0	0
Clémentines, Espagne	0	0
Grape-fruit, Jaffa	31,0	0
Citron Licodia, Italie	23,5	0
Citron Jaffa	33,5	0

Jus de fruit

	Diphényle ppm	o-Phénylphénol ppm
Grape-fruit, Jaffa	0	0
Orange, Jaffa (Mondial)	0	0
Orange, Jaffa (National Fit)	0	0
Lemon juice, Jaffa	0	0

Papiers	Diphényle mg/dm ²	o-Phénylphénol mg/dm ²
Oranges Paternos Facchin	0	0
Oranges sanguinelle Maria di Licodia	0	0
Oranges C. A. B., Sicile	2,46	0
Oranges Edelsaft, Espagne	0	0
Citrons, Jaffa	0,18	

Recherche et dosage du diphényle dans les boissons alcooliques à base d'extraits d'écorce d'orange (apéritifs et liqueurs)

La présence d'alcool en quantité notable ne permet pas l'emploi du perforateur pour séparer le diphényle. On doit, dans ce cas, procéder à une extraction directe dans une ampoule à décanter en utilisant le cyclohexane comme solvant. Le dosage est ainsi rendu possible même si le liquide présente un degré alcoolique très élevé.

Mode opératoire

Introduire 100 ml de l'échantillon à analyser dans une ampoule à décanter de 250 ml. Ajouter 20 ml de cyclohexane, agiter énergiquement durant 2 à 3 minutes. Laisser séparer les phases et recueillir le cyclohexane dans un Erlenmeyer de 100 ml. Dans certains cas, il peut se former une émulsion tenace qui nécessite alors une centrifugation pour être rompue. Répéter encore deux fois l'extraction avec deux nouvelles portions de 20 ml de cyclohexane. Laver finalement l'ampoule à décanter avec un peu de cyclohexane et l'ajouter aux extraits réunis dans l'Erlenmeyer de 100 ml. La solution de cyclohexane est ensuite séchée en la laissant en contact quelques minutes avec un peu de sulfate de sodium anhydre. Filtrer cette solution dans un ballon de 250 ml et laver le sulfate de sodium avec un peu de cyclohexane. Adapter le ballon à un évaporateur rotatif et évaporer le solvant sous la vide en maintenant la température à 50° environ. Réduire ainsi la solution à un faible volume (de l'ordre de 5 ml environ). L'évaporation totale du solvant doit être évitée du fait de la volatilité assez grande du diphényle.

Transvaser la solution dans un flacon jaugé de 10 ml et compléter au trait de jauge en lavant le ballon avec plusieurs portions de cyclohexane. Cette solution est ainsi prête pour la chromatographie dans les conditions précédemment données.

Les essais effectués ont montré que l'extraction faite dans ces conditions est quantitative. La quantité minimum de diphenyle encore décelable est de l'ordre de 0,5 ppm.

Résumé

Nous proposons une méthode de dosage du diphenyle contenu dans les agrumes et dans les papiers qui entourent ces fruits par chromatographie en phase gazeuse.

La méthode consiste à séparer le diphenyle par distillation des écorces ou du papier en présence d'eau et à retenir le diphenyle dans un appareil à distillation de construction spéciale par du cyclohexane. Après distillation, le cyclohexane est amené à un volume déterminé puis une partie aliquote de la solution de cyclohexane est injectée dans un appareil équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, dans des conditions précisées dans le mémoire.

Nous proposons une méthode de dosage du diphenyle dans des boissons alcooliques (apéritifs, liqueurs etc.) préparées avec des extraits d'écorce d'orange. Elle consiste à extraire directement le diphenyle dans le liquide par agitation avec du cyclohexane. Une partie aliquote de la solution de cyclohexane est injectée dans l'appareil.

Zusammenfassung

Es wird eine gaschromatographische Methode zur Bestimmung von Diphenyl in Zitrusfrüchten und deren Umhüllungen angegeben. Das Diphenyl wird durch Destillation mittels Wasser von den Schalen und dem Papier getrennt und in einer speziell hierfür konstruierten Apparatur in Cyclohexan absorbiert. Das Cyclohexan wird auf ein bestimmtes Volumen verdünnt, und ein aliquoter Teil der Lösung in einem mit Flammendetektor ausgerüsteten Gaschromatographen analysiert.

Es wird ferner eine Methode zur Bestimmung von Diphenyl in alkoholhaltigen Getränken (Aperitif, Likör etc.), die mit Extrakten von Orangenschalen hergestellt wurden, vorgeschlagen. Das Diphenyl wird durch Ausschütteln des Getränktes mit Cyclohexan direkt extrahiert. Ein aliquoter Teil der Cyclohexan-Lösung wird in einem Gaschromatographen analysiert.

Summary

A method for the determination of diphenyl in citrus fruits and wrapping paper by means of gas chromatography is described. The diphenyl is first distilled in presence of water and taken up in cyclohexane; finally a part of the cyclohexane solution is gas chromatographed. In alcoholic drinks diphenyl is directly extracted with cyclohexane and part of the cyclohexane solution is gas chromatographed.

0,5 p. p. m. diphenyl may still be detected by this method.

Bibliographie

1. J. Vogel et J. Desbusses: Ces Travaux 55, p. 84 (1964).