Zeitschrift: Bulletin der Schweizerischen Akademie der Medizinischen

Wissenschaften = Bulletin de l'Académie suisse des sciences

médicales = Bollettino dell' Accademia svizzera delle scienze mediche

Herausgeber: Schweizerische Akademie der Medizinischen Wissenschaften

Band: 8 (1952)

Heft: 4

Artikel: Dosage du fluor dans le sang

Autor: Epars, L.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-307096

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: 03.12.2025

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

Laboratoire de Chimie analytique de l'Université de Genève (Prof. Wenger et Monnier) Institut universitaire de Médecine dentaire (Prof. A. J. Held)

Dosage du fluor dans le sang

Par L. Epars, Dr. sc. chim.

(Communication No. 5 de la Commission pour les recherches sur le fluor)

Le dosage du fluor dans le sang comprend deux parties bien distinctes:

- 1. Libération du fluor pour obtenir le fluor sous forme ionique, F.
- 2. Dosage proprement dit du fluor.

I. Libération du fluor

La libération du fluor de la matière organique est particulièrement délicate pour les raisons suivantes:

Si le fluor est lié à des composés aromatiques, ou à des composés aliphatiques à haute teneur en fluor, la libération du fluor est très difficile, vu la grande stabilité des liaisons carbone-fluor de ces corps. H. Meyer (1) a constaté que ces fluoro-composés résistent à l'attaque de l'acide nitrique concentré, en tubes scellés, à 250°–300°. Dans ces conditions, il est donc difficile d'obtenir une libération quantitative du fluor.

Si le fluor n'est pas lié à la molécule organique, ou si cette liaison est moins stable, sa libération est plus aisée, mais les pertes en fluor sont fréquentes, par tormation de produits volatils, tels que l'acide fluorhydrique, l'acide fluosilicique et les combinaisons fluor-métalloïdes, suivant le milieu et la température à laquelle s'effectue l'attaque de la matière organique.

Il faut donc envisager ces deux possibilités pour choisir une méthode de libération du fluor. Plusieurs ont été proposées; nous pouvons les diviser en deux catégories:

- 1. Libération du fluor par distillation sous forme d'acide fluorhydrique ou d'acide fluosilicique.
 - 2. Par calcination de la matière organique.

Si le fluor n'est pas lié à la matière organique, ou si cette liaison est peu stable, il est possible d'utiliser une des méthodes de distillation. Celles de Fresenius (2), puis de Penfield (3) consistent à attaquer la matière organique par l'acide sulfurique concentré, en présence d'acide silicique. Il y a formation de SiF₄, qui est absorbé dans de la pierre ponce humide; d'où

$$3 \text{ SiF}_4 + 3 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ H}_2 (\text{SiF}_6) + \text{H}_2\text{SiO}_3$$

Cette méthode peut difficilement s'appliquer à un microdosage de fluor, car pour de très petites quantités de fluor, la récupération quantitative de l'acide fluosilicique n'est guère possible.

D'autres auteurs, dont Wagner et Ross (4), Rosanow (5), puis Armstrong (6), améliorent l'appareil de distillation et le procédé d'absorption des produits volatils, et diminuent considérablement les pertes. Selon certains auteurs, la méthode de distillation permettrait de libérer et de doser moins de 1 γ de fluor (!). Selon Armstrong, l'erreur due à la distillation ne dépasse jamais 0,25% pour 20-50 mg de fluor. Winter et Villars attaquent la matière organique par l'acide perchlorique concentré, en présence d'acide silicique. L'acide fluosilicique est absorbé dans une solution aqueuse. Cette méthode fut reprise par Gilkey Rohs et Hansen (7), puis par Huckabay, Welch et Metler (8), qui apportèrent des améliorations dans l'appareillage. Mais selon Fellenberg et ses collaborateurs (9), le rendement de la distillation est meilleur lorsqu'on utilise l'acide sulfurique, au lieu de l'acide phosphorique ou perchlorique. Toujours selon Fellenberg, la distillation totale du fluor n'est pas possible et la quantité de fluor qui reste dans le résidu, est d'autant plus importante que la quantité de fluor à distiller est petite. Pour 1 y de fluor, la perte est de 0,17 γ , pour 10 γ , la perte est de 1,01 γ et pour 90 γ , elle s'élève à 5,6 γ . Dans un autre travail, Fellenberg évalue cette perte à 6%. Cet auteur est donc en contradiction avec Armstrong.

Comme nous l'avons déjà dit, ces méthodes ne sont utilisables que lorsque le fluor n'est pas lié à la matière organique ou lorsque cette liaison est facilement détruite. Or, dans le cas du sang, nous ne savons pas sous quelle forme se trouve le fluor. D'autre part, ces méthodes de distillation sont très délicates; nous avons donc essayé de libérer le fluor par combustion de la matière organique. Cette combustion peut se faire:

- 1. en présence d'un oxydant,
- 2. en présence d'un réducteur,
- 3. en présence d'un alcali.

Combustion en présence d'un oxydant

Selon Meslans (10), la méthode qui donne les meilleurs résultats consiste à calciner la substance organique dans un courant d'oxygène. Il admet que le fluor est transformé en acide fluorhydrique si, dans la

matière organique, il y a suffisamment d'hydrogène nécessaire pour cette transformation. Le fluor est recueilli dans une solution alcaline.

Moissan (11) brûle le composé organique en présence de cuivre et de plomb. Ce dernier corps retient le fluor sous forme d'oxyfluorure de plomb.

Küster et Neunhoffer attaquent la matière organique par le peroxyde de sodium, agent oxydant, en présence de soude caustique, dans une bombe de nickel, tandis que Pflaum et Wenzke remplacent le peroxyde de sodium par le perchlorate de potassium (12, 13).

Combustion en présence d'un réducteur

Parmi les méthodes de calcination en présence d'un réducteur, signalons celle de *Traedwell* (14). La substance est calcinée dans un courant d'hydrogène, et les gaz de combustion, comprenant l'acide fluorhydrique, sont absorbés dans une solution de KOH N/5. *Chablay* (15) utilise, comme agent réducteur, le sodium métallique dans l'ammoniac liquide.

Combustion en présence d'un alcali

Enfin, d'autres auteurs utilisent, pour détruire la matière organique. la fusion sous pression en présence de sodium métallique (16), ou d'oxyde de calcium (17), ou encore de carbonate de sodium (18).

Partie expérimentale

Pour doser le fluor dans le sang, il nous a paru préférable d'utiliser une méthode de libération du fluor qui puisse s'appliquer aussi bien à du fluor lié à un composé organique qu'à du fluor à l'état de F. Nous avons donc renoncé à la libération du fluor par distillation, méthode délicate et qui demande une longue expérience, si l'on veut obtenir des résultats satisfaisants pour les microdosages de fluor. De toutes les méthodes de calcination, nous avons retenu la calcination complétée par une oxydation.

Le sang est calciné dans une capsule de porcelaine. Cette calcination s'accompagne de dégagement de fumées, plus ou moins abondantes suivant la température à laquelle nous travaillons, et qui peuvent causer des pertes de fluor par entraînement. Il convient d'augmenter très progressivement la température. Nous obtenons un résidu noir, contenant encore du carbone qu'il faut éliminer. Selon May et Kraft (19), il suffit de transvaser le résidu dans une capsule de platine et de chauffer au rouge. Or, nous avons constaté la disparition presque totale du fluor, qui est due probablement à la trop haute température de calcination nécessaire pour obtenir l'oxydation totale du carbone.

Nous remplaçons ce procédé par une oxydation au moyen de perhydrol. Le résidu noir est repris à froid par le perhydrol, qui est ensuite évaporé au bain-marie, puis le résidu sec est calciné. Cette opération doit être répétée jusqu'à ce que les cendres soient brunes.

Nous avons répété plusieurs fois cette expérience, en modifiant la température de la première calcination, car nous attribuions les pertes en fluor principalement à l'entraînement par les fumées qui se dégagent au cours de cette calcination. Or, en refaisant cette expérience avec des solutions aqueuses de fluor, nous avons constaté que, si la température de calcination ne devait pas dépasser 500° C, la principale cause de la disparition du fluor était le perhydrol dont le pH était voisin de 2, acidité due à l'acide sulfurique et qui provoquait le départ de fluor sous forme d'acide fluorhydrique.

Nous avons utilisé alors du perhydrol Merck, de pH neutre, et nous avons renouvelé nos essais, tout d'abord sur des solutions aqueuses de fluor. Nous constatons que la perte en fluor est de 20%, si nous ne reprenons le résidu sec qu'une ou deux fois par le perhydrol, en évaporant, sans calciner, entre chaque addition de H_2O_2 . Mais si nous calcinons entre chaque addition de H_2O_2 et si nous augmentons le nombre de ces additions de 2 à 10, nous remarquons que la perte en fluor passe de 40 à 60%.

Ces essais sont refaits sur des prises de sang de $10~\rm cm^3$ dans lesquelles nous ajoutons $200~\gamma$ de fluor. Ces prises sont placées pour les cinq premiers essais dans des capsules de porcelaine que nous remplaçons par une capsule d'or pour les cinq essais suivants. Le sang est calciné à 500° C pendant 5 à 6 heures, puis le résidu noir est repris à froid par le perhydrol. Les essais $N^{\circ s}$ 1, 2, 6 et 7 sont évaporés au bain-marie après chaque addition de H_2O_2 . Il est très difficile d'obtenir l'oxydation complète du carbone par cette méthode. La perte en fluor s'élève à 50%.

Les essais N° 3, 4, 5, 8, 9 et 10 sont calcinés entre chaque addition de perhydrol. La perte en fluor est totale.

Nous constatons que l'emploi de la capsule d'or n'amène aucune amélioration et que la calcination en présence du perhydrol provoque une disparition presque complète du fluor.

Nous remplaçons alors le perhydrol par un courant d'oxygène. Le sang est tout d'abord séché, puis il est calciné dans une atmosphère d'oxygène, à pression ordinaire, à 500° C. L'oxydation de la matière organique est lente et il faut plusieurs heures pour obtenir des cendres brunes. Nous retrouvons 60-70% du fluor. Afin de diminuer ces pertes, nous ajoutons à la prise de sang contenant le fluor, quelques cm³ de NaOH N, afin qu'il soit retenu sous forme de NaF. Nous soumettons à

la calcination, dans un courant d'oxygène, plusieurs prises de sang additionné d'une quantité connue de fluor et de 1 à 5 cm³ de NaOH N. Avec 0.5 à 2 cm³ de NaOH N pour une prise de 25 cm³ de sang additionné de $200 \ \gamma$ de fluor, nous retrouvons 70-80% du fluor.

La vitesse de calcination se révèle importante: le passage de 0 à 300° C doit durer $\frac{3}{4}$ à 1 heure, car si la calcination se fait trop rapidement, la fumée qui se dégage provoque des pertes en fluor par entraînement. D'autre part, la durée du courant d'oxygène ne doit pas dépasser 4-5 heures au maximum, et le débit doit être de 2 bulles par seconde. En dépit de ces précautions, les résultats ne sont pas reproductibles, et le désavantage de ces méthodes est leur longueur.

Nous avons eu recours alors à la calcination du sang sous une pression d'oxygène de 20 atmosphères. Nous préparons 10 essais composés de 10 cm³ de sang, 200 γ de F⁺ et 1 cm³ de NaOH N. Ces échantillons sont séchés dans une étuve à rayons infra-rouges; le résidu est pulvérisé, puis placé dans un creuset d'or qui est suspendu dans la bombe (bombe calorimétrique). Un fil de nickeline traverse la substance et permet de l'enflammer au moment du passage du courant. La calcination est instantanée et complète. Par cette méthode, nous avons retrouvé pour chaque essai 97 à 101% de fluor. Le seul désavantage est dû aux petites dimensions de la bombe, qui ne nous permettent pas de brûler plus de 1 à 1,5 g de substance sèche. Pour les échantillons contenant plus de 5 cm³ de sang, la combustion doit se faire en plusieurs fois.

II. Dosage du fluor

Ici encore, la littérature indique plusieurs méthodes de dosage du fluor (20), mais il n'y en a guère que deux ou trois qui permettent de doser des microgrammes de fluor.

Forster (21) dose colorimétriquement le thiocyanate ferrique, sel qui est détruit en présence de fluor par formation du complexe $(Fe(F)_6)^{-3}$. La diminution de l'intensité de coloration est donc fonction de la concentration de fluor. Selon l'auteur, la précision de cette méthode varie de 10 à 20% pour des concentrations de fluor comprises entre 0.45 et 0.025 mg.

Une autre méthode (22), basée sur la décoloration du complexe feracétylacétone par le fluor, permet de doser 0,05 à 0,5 mg de fluor avec une incertitude de 2%. Mais le chlorure et le sulfate de sodium gênent le dosage, et il faudrait les éliminer pour doser le fluor dans le sang.

Parmi les dosages les plus précis, citons celui d'Armstrong (23). La teneur en fluor est déterminée volumétriquement par une solution de nitrate de thorium $4,10^{-4}$ N, en milieu tamponné, en présence d'alizarine-sulfonate de sodium qui sert d'indicateur, par formation d'une laque colorée avec le thorium en excès. Le désavantage de cette méthode qui, selon l'auteur, permet de doser jusqu'à 1γ de fluor, réside dans le nombre des manipulations: Elimination des ions CI par le perchlorate d'argent, à l'abri de la lumière, décoloration de la solution par le charbon animal, puis dosage proprement dit.

Par contre, la méthode (24) utilisant le sulfate ou le chlorure de titane (lv) est extrêmement rapide. Elle est basée sur la décoloration du composé rouge $\mathrm{TiO_2^{++}}$, en présence de l'ion fluor, par formation de $(\mathrm{Ti}(F)_6)\mathrm{H^+}$ incolore. On peut doser 50 γ avec une précision de 3 à 4 γ .

De toutes ces méthodes, la dernière est la plus rapide, car il n'y a pas d'ions gênants à éliminer, d'où une cause d'erreur en moins; les manipulations sont très simples et la précision est très bonne. Nous l'avons donc utilisée pour le dosage du fluor.

Partie expérimentale

a) Avant de doser le fluor dans le sang, nous l'avons dosé dans des solutions aqueuses, contenant des concentrations de PO₄⁻³ et de Ca⁺² égales à celles du sang, afin de déterminer l'influence de ces corps sur le fluor. En effet, le fluorure de calcium a une solubilité de 0,0016 g/100 g d'eau à 20° C, et, étant donné la concentration du calcium dans le sang, qui s'élève à environ 3 mol-g/l (ou 0,012 g/100 g), nous pouvons, par le calcul, déjà savoir si le fluor sera éliminé par précipitation sous forme de CaF₂.

Le produit de solubilité du CaF₂ étant de 3,410⁻¹¹ à 18°C, et sachant que la concentration en fluor des solutions que nous étudions est de 200 γ par 100 cm³, c'est-à-dire 1,10⁻⁴ atome-g/l, nous pouvons en déduire la concentration de calcium nécessaire pour atteindre le produit de solubilité du fluorure de calcium, c'est-à-dire, faire précipiter le CaF₂. Nous envisageons le cas d'un milieu neutre:

$$(Ca^{-2}) \cdot (F^{-})^2 = 3.4.10^{-11}$$

La concentration totale du fluor est égale à 10⁻⁴ atome-g l

(F)
$$_{\rm totale} = (F^-) + (HF) = 10^{-4}$$

En milieu neutre, (HF) est négligeable par rapport à (F-).

D'où:

$$(\mathrm{Ca^{+2}}) = \frac{3,\,4.10^{-11}}{10^{-8}} = 3,4.10^{-3}\;\mathrm{mol\text{-}g/l}$$

Il faut donc que la concentration en calcium s'élève à 13,6 mg 100 cm³ pour provoquer la précipitation du CaF₂.

Nous avons confirmé la théorie par l'expérience. A une solution aqueuse contenant 12 mg de calcium par 100 cm3 et 27 mg de ions phosphate par 100 cm3, nous ajoutons 200 y de F-. Nous évaporons à sec, au bain-marie, le résidu est repris par l'eau et dilué à 500 cm³. 25 cm³ de cette solution sont additionnés de 1 cm³ de perhydrol et de 7.5 cm³ de HCl 1.2 N et complétés à 50 cm³: c'est la solution de référence. L'autre moitié de la solution est additionnée de 1 cm³ de perhydrol, de 7.5 cm3 de HCl 1.2 N et de 3 cm3 de réactif au chlorure ou sulfate de titane. Complétée à 50 cm³, elle représente la solution à analyser. Pour ce dosage colorimétrique, nous utilisons un spectrophotomètre Specker-Hilger No. H 560, des cuves de 4 cm de longueur No. H 581. de 31 cm³ de capacité, et un filtre violet 601. La densité optique mesurée. et qui est fonction de l'intensité de coloration de la solution, est comparée aux densités optiques de la courbe d'étalonnage. Cette courbe est obtenue en étudiant la variation de la densité optique en fonction des variations de concentration du fluor. Nous retrouvons pour les dix essais faits dans les mêmes conditions, des quantités de fluor comprises entre 198 et 201 γ. Le fluor n'est donc pas éliminé sous forme de CaF₂ insoluble.

D'autre part, R. Vaucher (24) avait remarqué que les phosphates gênaient ce dosage colorimétrique lorsque leur concentration atteignait 100 fois celle du fluor. Or, ici nous remarquons que dans les conditions où nous travaillons, et qui sont semblables à celles que nous obtenons avec le sang, l'ion PO_4^{-3} ne gêne pas le dosage.

Nous répétons cette expérience en augmentant la concentration de PO_4^{-3} du double au quintuple. Nous retrouvons toujours la totalité du fluor.

Dosage du fluor dans le sang calciné

La substance calcinée dans la bombe, sous 20 atmosphères d'oxygène, est reprise par l'eau, puis elle est traitée par l'ammoniaque, afin de précipiter le fer, gênant par sa coloration; le précipité est centrifugé et la liqueur est évaporée pour en chasser l'ammoniac. La solution concentrée est neutralisée, si c'est nécessaire, puis elle est diluée à 50 cm³ par l'eau distillée. 25 cm³ de cette solution sont additionnés de 1 cm³ de perhydrol. de 7,5 cm³ de HCl 1,2 N, et constituent après dilution à 50 cm³, la liqueur de référence. L'autre partie de la solution est additionnée de 1 cm³ de perhydrol, de 7,5 cm³ de HCl 1,2 N et de 3 cm³ de réactif contenant 3.67 ion-g de Ti⁺⁴, 60 cm³ de H₂O₂ et 100 cm³ de H₂SO⁴ conc. par litre. Cette solution complétée à 50 cm³ est colorimétrée et les densités optiques obtenues sont comparées à celle de la courbe d'étalonnage. Nous en déduisons la concentration du fluor.

Nous utilisons une solution de référence afin d'éliminer une erreur due à un trouble persistant. Il n'est visible que par l'effet Tyndall et est la cause de résultats de 10 à 30% trop faibles.

Par cette méthode colorimétrique, nous avons obtenu pour dix prises de sang contenant 100γ de fluor, et calcinées dans la bombe sous 20 atmosphères d'oxygène, des résultats compris entre 97 et 101γ .

Sensibilité et précision de la méthode

Le dosage de solutions contenant de 10 à 100 γ de fluor comporte une erreur respective de 12 à 4%.

Nous avons déterminé la sensibilité de cette méthode en ajoutant à des prises de 5 cm³ de sang, des quantités de fluor comprises entre 2 et 50 γ . Des résultats satisfaisants sont obtenus à partir de 10 γ . Pour des quantités plus faibles, mais au moins égales à 5 γ , la mesure est possible, mais l'erreur de lecture du colorimètre représente à elle seule une incertitude de 25%. Il faut donc que les solutions à analyser contiennent au moins 10 γ de fluor pour que les résultats puissent être pris en considération.

Résumé

Le sang, dont on veut déterminer la teneur en fluor, est décomposé par combustion dans une bombe, sous une pression d'oxygène de vingt atmosphères. Dans le résidu repris par l'eau, et après élimination du fer, le fluor est dosé colorimétriquement au moyen du sulfate de titane, en présence de perhydrol et d'acide chlorhydrique.

Zusammenfassung

Das Blut, dessen Fluorgehalt bestimmt werden soll, wird durch Verbrennung in einer Bombe unter einem Sauerstoffdruck von 20 Atmosphären zersetzt. Im Verbrennungsrückstand wird das Fluor unter Zusatz von Wasser und nach Eliminierung des Eisens mittels Titansulfat, in Anwesenheit von Perhydrol und Salzsäure, kolorimetrisch bestimmt.

Riassunto

Per determinare la quantitá di fluoro nel sangue, questo é sottoposto a combustione completa in una bomba a pressione di 20 atmosfere di ossigeno. Nel restante sciolto nell'acqua e dopo averne eliminato il ferro con solfato di titanio, si determina colorimetricamente in presenza di peridrolo e di acido cloridrico, la quantitá di fluoro.

Summary

The blood, in which the fluorine concentration is to be determined, is decomposed by combustion in a bomb under anoxygen pressure of twenty atmospheres. In the residue, treated with water, and after elimination of iron, fluorine is determined by colorimetry, with titan sulphate, perhydrol and hydrochloric acid.

1. Meyer, H.: Analyse and Konstitution, Ermittlung. -2, Fresenius, C. R.: Anal. Chem. 168, 1950; Fr. 5, 190 (1866). - 3. Penfield, S.: Fr. 21, 120 (1882). - 4. Wagner, C. R., et Ross, W. H.: Ind. Eng. Chem. Anal. 9, 1116 (1917). - 5. Rosanow, S. N.: Fr. 78, 321 (1929); Fr. 102, 328 (1935). - 6. Armstrong, W. D.: Ind. Eng. Chem. Anal. 5, 315 (1933). 7. Gilkey, W. K., Rohs, H. L., et Hansen, H. V.: Ind. Eng. Chem. Anal. 8, 150 (1936). - Huckabay, W. B., Welch, E. T., et Metler, A. V.: Anal. Chem. 19, 154 (1947). Fellenberg, Th. V.: Mitt. Leb.mittelunters. (Schwz.) 28, 150 (1937); 29, 276 (1938). 10. Meslans: Bull. Soc. Chim. Paris 9, 109 (1893). - 11. Moissan: Ann. Chim. Phys. 19, 266 (1890). - 12. Küster, Neunhoffer: Z. physiol. Chem. 172, 179 (1927). - 13. Pflaum, Wenzke: Ind. Eng. Chem. Anal. 4, 392 (1932). - 14. Traedwell, W. D., et Zurcher, M.: Helv. chim. Acta 22, 1371 (1939). - 15. Vaughang, G. H., et Nieuwland, J. A.: Ind. Eng. Chem. Anal. 3, 274 (1931). - 16. Ruff, O., et Keim, R.: Z. anorg. Chem. 192, 251 (1930); 201, 254 (1931). – 17. Henne, A. L., et Renoll, M.: J. amer. chem. Soc. 61, 2489 (1939). – 18. MacNevin, W. M., et Baxley, H. W.: Ind. Eng. Chem. Anal. 12, 299 (1940). - 19. Wulle, H.: Z. Physiol. Chem. 260, 169 (1939). - Kraft, May: Z. Physiol. Chem. 246, 233 (1937). - 20. Handbuch der analytischen Chemie: Dosage du fluor 1, 160 (1950). 21. Forster: Ind. Eng. Chem. Anal. 5, 234 (1933).22. Armstrong, W. D.: Ind. Eng. Chem. Anal. 5, 300 (1933). - 23. Armstrong, W. D.: Ind. Eng. Chem. Anal. 8, 384 (1936). Williams, H. A.: Analyst 71, 175 (1946). - Smith, F. A., et Gardner, D. E.: Arch. Biochem. 29, 311 (1950). - 24. Vaucher, R.: Helv. chim. Acta 31, 929 (1948); 33, 1 (1950).