
Norme internationale



6632

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Fruits, légumes et produits dérivés — Détermination de l'acidité volatile

Fruits, vegetables and derived products — Determination of volatile acidity

Première édition — 1981-11-01

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6632:1981](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/67450e5b-af64-4aff-b3ae-6717db04d91c/iso-6632-1981)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/67450e5b-af64-4aff-b3ae-6717db04d91c/iso-6632-1981>

CDU 634/635 : 543.813

Réf. n° : ISO 6632-1981 (F)

Descripteurs : produit agricole, produit dérivé des fruits et légumes, essai, détermination, volatilité, acidité.

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme internationale ISO 6632 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 34, *Produits agricoles alimentaires*, et a été soumise aux comités membres en mai 1980.

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée : [ISO 6632:1981](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/67450e5b-af64-4af6-b3ae-6717db04e09e/iso-6632-1981>

Afrique du Sud, Rép. d'	Hongrie	Pologne
Allemagne, R. F.	Inde	Portugal
Australie	Irlande	Roumanie
Autriche	Israël	Tchécoslovaquie
Brésil	Kenya	Thaïlande
Canada	Malaisie	URSS
Corée, Rép. dém. p. de	Nouvelle-Zélande	Venezuela
Égypte, Rép. arabe d'	Pays-Bas	Yougoslavie
Espagne	Pérou	
France	Philippines	

Le comité membre du pays suivant l'a désapprouvée pour des raisons techniques :

USA

Fruits, légumes et produits dérivés — Détermination de l'acidité volatile

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de détermination de l'acidité volatile des fruits, des légumes et des produits dérivés.

La méthode est applicable aux produits frais ou conservés sans conservateur chimique, ainsi qu'aux produits additionnés de dioxyde de soufre avec ou sans l'un des conservateurs suivants : acide sorbique, acide benzoïque, acide formique.

2 Définition

2.1 acidité volatile : Ensemble des acides gras de faible masse moléculaire relative, tels que les acides acétique et propionique, à l'état libre ou combiné, à l'exception de l'acide formique.

L'acidité volatile, déterminée selon la méthode spécifiée dans la présente Norme internationale, est exprimée, soit en milliéquivalents pour 100 ml ou pour 100 g de produit, soit en grammes d'acide acétique pour 100 ml ou pour 100 g de produit.

3 Principe

Acidification d'une prise d'essai par addition d'acide tartrique, entraînement par la vapeur d'eau des acides volatils, et titrage de ces derniers au moyen d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium, en présence de phénolphtaléine comme indicateur. Soustraction éventuelle de l'acidité due aux acides antiseptiques (conservateurs) volatils ajoutés de l'acidité volatile ainsi déterminée.

4 Réactifs

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique reconnue. L'eau utilisée doit être de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente, exempte de dioxyde de carbone.

4.1 Hydroxyde de sodium, solution titrée, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}^{(1)}$.

Préparer cette solution peu de temps avant son utilisation et vérifier sa concentration par titrage immédiatement avant emploi.

4.2 Phénolphtaléine, solution à 10 g/l dans de l'éthanol à 95 % (V/V).

4.3 Acide tartrique, cristallisé.

4.4 Eau de chaux, diluée 1 + 4.

Diluer un volume de la solution saturée d'hydroxyde de calcium (4.5) avec quatre volumes d'eau. Laisser déposer le précipité de carbonate de calcium et décanté la solution limpide qui doit être alcaline à la phénolphtaléine (4.2).

Cette solution est destinée à garnir le générateur de vapeur (5.2.1).

4.5 Hydroxyde de calcium, solution saturée limpide.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et notamment :

5.1 Broyeur mécanique.

5.2 Appareil d'entraînement par la vapeur d'eau (voir la figure), comprenant les éléments suivants :

5.2.1 Ballon générateur de vapeur d'eau exempte de dioxyde de carbone : récipient en métal ou en verre résistant à la chaleur, d'environ 1 500 ml de capacité.

5.2.2 Barboteur, constitué par un tube en verre, de 30 mm de diamètre et de 270 mm de hauteur, dont la partie inférieure est fermée et élargie en forme d'une sphère de 60 mm de diamètre où la prise d'essai est placée. Le barboteur doit être placé sur un disque métallique présentant un orifice de 40 mm de diamètre dans lequel le fond du barboteur doit être engagé.

5.2.3 Colonne rectificatrice, constituée par un tube en verre, de 20 mm de diamètre et de 500 mm de hauteur, contenant une hélice en toile d'acier inoxydable plissé n° 100 au pas de 15 mm.

Tout autre dispositif présentant la même efficacité de rectification peut être utilisé (voir la note après 5.2.4).

1) Jusqu'à présent désignée «solution titrée 0,1 N».

5.2.4 Réfrigérant, du type West, de 16 mm de diamètre intérieur et de 400 mm de longueur nominale d'enceinte, placé verticalement pour assurer la condensation de la vapeur et le refroidissement complet du distillat.

NOTE — Tout appareil autre que celui décrit précédemment peut être utilisé, pourvu qu'il réponde aux conditions minimales suivantes :

- a) dans des conditions normales de distillation, 99,5 % d'une quantité connue d'acide acétique ajoutée à l'échantillon doivent se retrouver dans le distillat qui doit être de 250 ml. Pour cet essai, utiliser 20 ml d'une solution d'acide acétique, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol/l}^1$;
- b) dans les mêmes conditions de distillation, pas plus de 5 parties pour mille d'une quantité connue d'acide lactique ajoutée à l'échantillon ne doivent se retrouver dans le distillat. Pour cet essai, utiliser 20 ml d'une solution d'acide lactique, $c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCOH}) = 1 \text{ mol/l}^2$;
- c) la vapeur produite par le générateur doit être exempte de dioxyde de carbone. Vérifier cela en ajoutant 2 gouttes de la solution de phénolphthaléine (4.2) et 0,1 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1) à 250 ml de distillat et en vérifiant si une coloration rose (stable durant au moins 10 s) apparaît.

5.3 Fiole conique, de 500 ml de capacité.

5.4 Pipettes, de 20 ml de capacité, graduées et jaugées, conformes aux spécifications de l'ISO/R 835.

5.5 Burette, de 25 ml de capacité, graduée en 0,1 ml, conforme aux spécifications de l'ISO/R 385, classe B.

5.6 Balance analytique.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/67450e3b-af64-4af6-b3ae-6717db04d91c/iso-6632-1981>

6 Mode opératoire (voir chapitre 8 pour le cas particulier de produits contenant des conservateurs volatils de réaction acide)

6.1 Préparation de l'échantillon pour essai

6.1.1 Produits liquides et produits dans lesquels le liquide peut être facilement séparé (jus, sirops, liquides de compotes, saumures, etc.)

Mélanger soigneusement l'échantillon. Si l'échantillon présente des particules solides en suspension, séparer le liquide par filtration sur papier filtre plissé. Si l'échantillon est en cours de fermentation ou s'il contient du dioxyde de carbone, prélever, à l'aide d'une pipette, 50 à 60 ml de produit et les introduire dans une fiole de 500 ml. Chasser le dioxyde de carbone en agitant sous pression réduite durant 2 à 3 min. Afin d'éviter la formation de mousse, on peut ajouter une petite quantité d'agent antimousse, par exemple environ 0,2 g d'acide tannique, directement à l'échantillon pesé.

6.1.2 Produits pâteux ou solides (marmelades, confitures, gelées, jus concentrés, fruits ou légumes secs, etc.)

Retirer les noyaux et les loges carpellaires si nécessaire, et homogénéiser l'échantillon à l'aide du broyeur mécanique (5.1).

6.1.3 Produits congelés ou surgelés

Laisser décongeler en vase clos les produits congelés ou surgelés, et ajouter le liquide formé au cours de ce processus au produit avant l'homogénéisation.

6.2 Prise d'essai

6.2.1 Produits liquides

Prélever, à l'aide d'une pipette (5.4), 20 ml de l'échantillon pour essai (6.1.1) et les introduire dans le barboteur (5.2.2). Dans le cas d'un échantillon à forte acidité volatile, une quantité plus faible peut être utilisée et le volume total peut être porté à 20 ml par addition de la quantité d'eau nécessaire.

6.2.2 Produits pâteux ou solides et produits congelés

Peser, dans un bécher, à 0,01 g près, environ 10 g de l'échantillon pour essai (6.1.2 ou 6.1.3). Transvaser la prise d'essai dans le barboteur (5.2.2) avec le minimum d'eau nécessaire pour entraîner la totalité de la prise d'essai et rendre le mélange suffisamment fluide.

6.3 Entraînement des acides volatils

Remplir le générateur (5.2.1) aux deux tiers de son volume avec de l'eau de chaux (4.4). Ajouter, à la prise d'essai (6.2) contenue dans le barboteur (5.2.2), 0,5 g de l'acide tartrique (4.3). Relier le barboteur au ballon (5.2.1) et à l'ensemble colonne (5.2.3)-réfrigérant (5.2.4). À l'aide de brûleurs, chauffer simultanément le ballon et le barboteur. Si le volume initial contenu dans celui-ci est supérieur à 20 ml, régler le chauffage du barboteur (5.2.2) de manière à ramener son contenu à environ 20 ml, pendant que la vapeur est introduite lentement.³⁾ Diminuer le chauffage sous le barboteur pour que son contenu soit maintenu constant (environ 20 ml) pendant toute la durée de l'entraînement, tandis que le débit de la vapeur produite par le générateur (5.2.1) est porté à son maximum. L'entraînement doit durer de 10 à 15 min.

Recueillir le distillat dans la fiole conique (5.3), en poursuivant l'entraînement jusqu'à l'obtention d'un volume de distillat proche de 250 ml. Le volume doit être au moins égal à 12 fois le volume moyen de la prise d'essai (6.2).

1) Jusqu'à présent désignée «solution 0,1 N».

2) Jusqu'à présent désignée «solution 1 N».

3) Lorsqu'on utilise 20 ml de la prise d'essai liquide, le volume n'est pas réduit, la vapeur étant introduite à sa vitesse maximale dans le barboteur dès le début de l'entraînement.

6.4 Titration des acides volatils

Ajouter, au distillat, 2 gouttes de la solution de phénolphtaléine (4.2) et titrer avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.1) jusqu'à légère coloration rose stable durant au moins 15 s.

6.5 Nombre de déterminations

Effectuer deux déterminations sur le même échantillon pour essai (6.2).

7 Expression des résultats (voir chapitre 8 pour les cas particuliers de produits contenant des conservateurs volatils de réaction acide)

7.1 Méthode de calcul et formules

7.1.1 Produits liquides

L'acidité volatile, exprimée en milliéquivalents pour 100 ml de produit ou en grammes d'acide acétique pour 100 ml de produit, est donnée respectivement par les formules (1) et (2) :

$$\frac{10 \times V_1}{V_0} \quad (1)$$

$$\frac{0,6 \times V_1}{V_0} \quad (2)$$

où

V_0 est le volume, en millilitres, de la prise d'essai (6.2.1);

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1), utilisé pour le titrage.

7.1.2 Produits pâteux ou solides et produits congelés

L'acidité volatile, exprimée en milliéquivalents pour 100 g de produit ou en grammes d'acide acétique pour 100 g de produit, est donnée respectivement par les formules (3) et (4) :

$$\frac{10 \times V_1}{m_0} \quad \dots (3)$$

$$\frac{0,6 \times V_1}{m_0} \quad \dots (4)$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (6.2.2);

V_1 a la même signification qu'en 7.1.1.

7.1.3 Résultat

Prendre comme résultat la moyenne arithmétique des deux déterminations (6.5) si les conditions de fidélité (voir 7.2) sont remplies.

7.2 Fidélité

7.2.1 Répétabilité

La différence entre les résultats de deux déterminations, effectuées simultanément ou rapidement l'une après l'autre par le même analyste, ne doit pas dépasser 0,2 milliéquivalent pour 100 ml ou pour 100 g, ou 12 mg d'acide acétique pour 100 ml ou pour 100 g.

7.2.2 Reproductibilité

La différence entre les résultats obtenus dans deux laboratoires différents, sur le même échantillon, ne doit pas dépasser 0,5 milliéquivalent pour 100 ml ou pour 100 g, ou 30 mg d'acide acétique pour 100 ml ou pour 100 g.

8 Cas particulier de produits contenant des conservateurs volatils de réaction acide

Dans le cas de produits contenant du dioxyde de soufre avec ou sans acide sorbique, acide benzoïque ou acide formique, déterminer la quantité de conservateur entraînée dans le distillat et corriger en conséquence le résultat du titrage.

8.1 Détermination du dioxyde de soufre dans le distillat (en l'absence d'autres conservateurs)

8.1.1 Réactifs

8.1.1.1 Iode, solution titrée, $c(1/2 I_2) = 0,01 \text{ mol/l}^{(1)}$.

8.1.1.2 Iodure de potassium, cristallisé.

8.1.1.3 Acide chlorhydrique, concentré.

8.1.1.4 Borate de sodium, solution saturée (environ 60 g de borate de sodium décahydraté par litre).

8.1.1.5 Empois d'amidon : suspension de 5 g dans 1 litre d'eau contenant 200 g de chlorure de sodium pour assurer sa conservation. Faire bouillir la solution durant 10 min au moment de sa préparation.

8.1.2 Titrage

Ajouter, au distillat, après titrage des acides volatils (6.4), 1 goutte de l'acide chlorhydrique (8.1.1.3), 5 ml de l'empois d'amidon (8.1.1.5) et environ 0,1 g de l'iodure de potassium

1) Jusqu'à présent désignée «solution titrée 0,01 N».

(8.1.1.2), et titrer le dioxyde de soufre libre avec la solution d'iode (8.1.1.1). Noter le volume de solution d'iode utilisé pour ce premier titrage.

Ajouter 20 ml de la solution de borate de sodium (8.1.1.4) pour amener le pH entre 9 et 9,5, et titrer avec le dioxyde de soufre combiné avec la solution d'iode (8.1.1.1) jusqu'à virage de l'empois au bleu-violet (coloration stable durant au moins 30 s). Noter le volume de la solution d'iode utilisé pour ce second titrage.

8.1.3 Expression des résultats

Corriger le volume V_1 de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1), utilisé pour le titrage, de l'acidité du dioxyde de soufre libre et du dioxyde de soufre combiné, exprimée en millilitres de solution alcaline à 0,1 mol/l, à l'aide de la formule (5) :

$$V'_1 = V_1 - \frac{V_2}{10} - \frac{V_3}{20} \quad \dots (5)$$

où

V'_1 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1), correspondant à l'acidité volatile corrigée;

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution d'iode (8.1.1.1), utilisée pour le titrage du dioxyde de soufre libre;

V_3 est le volume, en millilitres, de la solution d'iode (8.1.1.1), utilisé pour le titrage du dioxyde de soufre combiné.

Les formules données en 7.1 peuvent être utilisées directement en substituant V'_1 à V_1 .

8.2 Détermination de l'acide sorbique dans le distillat (avec ou sans la présence de dioxyde de soufre)

8.2.1 Réactifs

8.2.1.1 Acide sorbique, solution étalon contenant 20 mg d'acide sorbique par litre ou 26,8 mg de sorbate de potassium par litre.

8.2.1.2 Agent oxydant, solution.

Dissoudre 0,5 g d'hydrogencarbonate de sodium et 0,001 g de sulfate de cuivre(II) pentahydraté dans 1 000 ml d'eau.

8.2.1.3 Sulfate de cuivre(II), solution à 0,1 g/l.

8.2.1.4 Solution sulfochromique.

Dissoudre 50 mg de dichromate de potassium dans environ 90 ml d'eau, dans une fiole jaugée de 200 ml. Ajouter 10 ml d'une solution d'acide sulfurique, $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,3 \text{ mol/l}^{(1)}$, et compléter au trait repère avec de l'eau.

NOTE — 1 litre de solution d'acide sulfurique, $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,3 \text{ mol/l}^{(1)}$, contient 14,7 g d'acide sulfurique, soit 8 ml d'acide sulfurique, $\rho_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$.

8.2.1.5 Acide thiobarbiturique, solution.

Dissoudre 0,5 g d'acide thiobarbiturique dans 50 ml d'eau et ajouter 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}^{(2)}$. Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter 11 ml d'une solution d'acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}^{(2)}$, et compléter au trait repère avec de l'eau.

Cette solution est instable et doit être utilisée dans les 5 h qui suivent sa préparation.

8.2.2 Appareillage

8.2.2.1 Capsule, en porcelaine ou en verre résistant à la chaleur, de 55 mm de diamètre.

8.2.2.2 Fioles jaugées, de 10 — 20 et 250 ml de capacités.

8.2.2.3 Bain d'eau bouillante.

8.2.2.4 Spectrophotomètre, utilisable dans la région du visible et de l'ultraviolet, équipé de cuves en silice de 1 cm d'épaisseur.

8.2.3 Caractérisation et dosage

Recueillir un volume V exactement connu, proche de 250 ml, de distillat comme décrit en 6.3. Avant de déterminer l'acidité volatile, confirmer la présence d'acide sorbique et déterminer la teneur en acide sorbique.

8.2.3.1 Caractérisation

8.2.3.1.1 Prélever 10 ml du distillat et les placer dans la capsule (8.2.2.1). Alcaliniser par addition de 1 ml de l'eau de chaux (4.4) et ajouter 1 goutte de la solution de sulfate de cuivre(II) (8.2.1.3). (Cette solution catalyse l'oxydation du dioxyde de soufre par l'oxygène atmosphérique.) Évaporer jusqu'à siccité sur le bain d'eau bouillante (8.2.2.3); le dioxyde de soufre est alors oxydé, l'éthanol, les alcools, aldéhydes, cétones, esters aromatiques du bouquet sont volatilisés, tandis que les acides restent fixés à l'état de sels de calcium. Reprendre le résidu par 10 ml d'eau.

8.2.3.1.2 Transvaser 5 ml de cette solution dans une fiole jaugée de 10 ml et ajouter 2 ml de la solution sulfochromique (8.2.1.4). Maintenir la fiole dans le bain d'eau bouillante durant 10 min. Ajouter 3 ml de la solution d'acide thiobarbiturique (8.2.1.5) et maintenir dans le bain d'eau bouillante durant encore 20 min.

Le développement d'une coloration rose confirme la présence d'acide sorbique.

1) Jusqu'à présent désignée «solution 0,3 N».

2) Jusqu'à présent désignée «solution 1 N».

8.2.3.2 Dosage

Effectuer le dosage de l'acide sorbique présent dans le distillat selon l'une des méthodes suivantes.

8.2.3.2.1 Méthode colorimétrique

Dès la fin des 20 min de séjour dans le bain d'eau bouillante, refroidir la solution colorée en rose obtenue en 8.2.3.1.2 dans un bain d'eau glacée. Diluer à 10 ml avec de l'eau et mesurer l'absorbance de la solution au moyen du spectrophotomètre (8.2.2.4) à une longueur d'onde de 532 nm, en employant comme liquide de référence un témoin préparé selon le même mode opératoire (8.2.3.1.2), mais en remplaçant le distillat par 5 ml d'eau.

Comparer l'absorbance à celle de la solution étalon d'acide sorbique (8.2.1.1) convenablement diluée et traitée comme décrit en 8.2.3.1.2.

8.2.3.2.2 Méthode par absorption dans l'ultraviolet¹⁾

Diluer une partie aliquote du distillat à 1 + 3, 1 + 9 ou 1 + 19 avec de la solution d'agent oxydant (8.2.1.2) dans une fiole jaugée de 10 ml ou 20 ml (8.2.2.2). (Cette solution catalyse l'oxydation du dioxyde de soufre par l'oxygène atmosphérique.) Homogénéiser et laisser à l'air durant quelques minutes. Remplir une cuve en silice (voir 8.2.2.4) avec cette solution.

Mesurer l'absorbance de la solution au moyen du spectrophotomètre (8.2.2.4) à une longueur d'onde de 256 nm, en employant comme liquide de référence un témoin préparé selon le même mode opératoire, mais en remplaçant le distillat par de l'eau. L'absorbance mesurée doit être inférieure à 0,7, ce qui détermine l'ordre de dilution à adopter.

Comparer l'absorbance à celle de la solution étalon d'acide sorbique (8.2.1.1) diluée 1 + 3 avec de la solution d'agent oxydant (8.2.1.2).

8.2.4 Expression des résultats

La teneur en acide sorbique du distillat, exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule (6) :

$$20 \times \frac{A_x}{A_r} \quad \dots (6)$$

où

A_x est l'absorbance du distillat dilué, à 532 nm (voir 8.2.3.2.1) ou à 256 nm (voir 8.2.3.2.2);

A_r est l'absorbance de la solution de référence (8.2.1.1) diluée de la même manière, à 532 nm (voir 8.2.3.2.1) ou à 256 nm (voir 8.2.3.2.2).

8.2.5 Détermination de l'acidité du distillat

L'acidité de l'acide sorbique, exprimée en millilitres de solution alcaline à 0,1 mol/l, est donnée par la formule (7) :

$$\frac{20}{11,2} \times \frac{A_x}{A_r} \times \frac{V'}{1\ 000} \quad \dots (7)$$

où

V' est le volume restant, en millilitres, de distillat, légèrement inférieur à V (volume de distillat recueilli — voir 8.2.3);

A_x et A_r ont les mêmes significations qu'en 8.2.4;

11,2 est la masse, en milligrammes, d'acide sorbique équivalant à 1 ml de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/l.

8.2.6 Mode de calcul et formules

Corriger le volume V_4 de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1), utilisé pour le titrage, de l'acidité de l'acide sorbique, de la façon suivante.

8.2.6.1 Produits liquides

L'acidité volatile de l'échantillon, exprimée en milliéquivalents pour 100 ml ou en grammes d'acide acétique pour 100 ml, est donnée respectivement par les formules (8) et (9) :

$$\frac{10}{V_0} \left[V_4 - \left(\frac{20}{11,2} \times \frac{A_x}{A_r} \times \frac{V'}{1\ 000} \right) \right] \frac{V}{V'} \quad \dots (8)$$

$$\frac{0,6}{V_0} \left[V_4 - \left(\frac{20}{11,2} \times \frac{A_x}{A_r} \times \frac{V'}{1\ 000} \right) \right] \frac{V}{V'} \quad \dots (9)$$

où

V_4 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1), utilisé pour le titrage;

A_x et A_r ont les mêmes significations qu'en 8.2.4;

V et V' ont les mêmes significations qu'en 8.2.5;

V_0 a la même signification qu'en 7.1.1.

8.2.6.2 Produits pâteux ou solides et produits congelés

L'acidité volatile de l'échantillon, exprimée en milliéquivalents pour 100 g ou en grammes d'acide acétique pour 100 g, est

1) Dans le cas de produits contenant des huiles essentielles ou des composés aromatiques volatils (tels que les aurantiacées), seule la méthode colorimétrique peut être utilisée.

donnée respectivement par les formules (10) et (11) :

$$\frac{10}{m_0} \left[V_4 - \left(\frac{20}{11,2} \times \frac{A_x}{A_r} \times \frac{V''}{1\ 000} \right) \right] \frac{V}{V''} \quad \dots (10)$$

$$\frac{0,6}{m_0} \left[V_4 - \left(\frac{20}{11,2} \times \frac{A_x}{A_r} \times \frac{V''}{1\ 000} \right) \right] \frac{V}{V''} \quad \dots (11)$$

où

V_4 a la même signification qu'en 8.2.6.1;

A_x et A_r ont les mêmes significations qu'en 8.2.4;

V et V'' ont les mêmes significations qu'en 8.2.5;

m_0 a la même signification qu'en 7.1.2.

8.3 Détermination de l'acide benzoïque dans le distillat (avec ou sans la présence de dioxyde de soufre)

8.3.1 Réactif

8.3.1.1 Acide benzoïque, solution étalon contenant 20 mg d'acide benzoïque par litre ou 23,6 mg de benzoate de sodium par litre.

8.3.2 Caractérisation et dosage

Recueillir un volume V exactement connu, proche de 250 ml, de distillat comme décrit en 6.3. Avant de déterminer l'acidité volatile, confirmer la présence d'acide benzoïque et déterminer la teneur en acide benzoïque.

8.3.2.1 Caractérisation¹⁾

Prélever 2 ml du distillat, les placer dans une cuve en silice (voir 8.2.2.4) et enregistrer le spectre d'absorption entre 220 et 300 nm. Si l'absorbance est supérieure à 0,7, refaire le même examen sur le distillat dilué 1 + 1, 1 + 3 ou 1 + 9 avec de l'eau.

L'acide benzoïque est caractérisé dans ce solvant par deux bandes d'absorption maximale, l'une entre 225 et 230 nm et l'autre à 268 nm.

8.3.2.2 Dosage

8.3.2.2.1 En l'absence d'huiles essentielles, de composés aromatiques et de dioxyde de soufre, mesurer l'absorbance maximale, entre 225 et 230 nm, du distillat convenablement dilué dans une cuve en silice (voir 8.2.2.4), en employant de l'eau comme liquide de référence.

Comparer l'absorbance à celle de la solution étalon d'acide benzoïque (8.3.1.1) diluée 1 + 1 avec de l'eau.

8.3.2.2.2 Si le produit contient du dioxyde de soufre, diluer le distillat 1 + 1, 1 + 3 ou 1 + 9 avec de la solution d'agent oxydant (8.2.1.2), agiter et laisser à l'air durant quelques minutes.

Mesurer l'absorbance maximale entre 225 et 230 nm, en employant comme liquide de référence un témoin préparé par dilution de la solution d'agent oxydant (8.2.1.2) avec de l'eau qui remplace le distillat.

8.3.2.2.3 Si le produit contient des huiles essentielles ou des composés aromatiques volatils (cas des aurantiacées), avec ou sans dioxyde de soufre, prélever 10 ml du distillat et les placer dans la capsule (8.2.2.1). Alcaliniser par addition de 1 ml de l'eau de chaux (4.4), ajouter 1 goutte de la solution de sulfate de cuivre(II) (8.2.1.3) et évaporer jusqu'à siccité sur le bain d'eau bouillante (8.2.2.3). Reprendre le résidu par 10 ml d'eau.

Mesurer l'absorbance maximale de la solution, au voisinage de 230 nm, en employant comme liquide de référence un témoin préparé selon le même mode opératoire, mais en remplaçant le distillat par 10 ml d'eau.

Comparer l'absorbance à celle de la solution étalon d'acide benzoïque (8.3.1.1) diluée 1 + 1 avec de l'eau.

8.3.3 Expression des résultats

La teneur en acide benzoïque du distillat, exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule (6') :

$$\frac{20 \times A_x}{A_r} \quad \dots (6')$$

où

A_x est l'absorbance du distillat dilué (voir 8.3.2.2);

A_r est l'absorbance de la solution de référence (8.3.1.1) diluée de la même manière (voir 8.3.2.2).

8.3.4 Détermination de l'acidité du distillat

L'acidité de l'acide benzoïque, exprimée en millilitres de solution alcaline à 0,1 mol/l, est donnée par la formule (12) :

$$\frac{20}{12,2} \times \frac{A_x}{A_r} \times \frac{V'''}{1\ 000} \quad \dots (12)$$

où

V''' est le volume restant, en millilitres, de distillat, légèrement inférieur à V (volume de distillat recueilli — voir 8.3.2);

A_x et A_r ont les mêmes significations qu'en 8.3.3;

12,2 est la masse, en milligrammes, d'acide benzoïque équivalant à 1 ml de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/l.

1) Dans le cas de produits contenant des huiles essentielles ou des composés aromatiques volatils (tels que les aurantiacées), le distillat doit être traité comme décrit en 8.3.2.2.3 avant l'examen du spectre dans l'ultraviolet.

8.3.5 Mode de calcul et formules

Corriger le volume V_5 de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1), utilisé pour le titrage, de l'acidité de l'acide benzoïque, de la façon suivante.

8.3.5.1 Produits liquides

L'acidité volatile de l'échantillon, exprimée en milliéquivalents pour 100 ml ou en grammes d'acide acétique pour 100 ml, est donnée respectivement par les formules (13) et (14) :

$$\frac{10}{V_0} \left[V_5 - \left(\frac{20}{12,2} \times \frac{A_x}{A_r} \times \frac{V''}{1\ 000} \right) \right] \frac{V}{V''} \quad \dots (13)$$

$$\frac{0,6}{V_0} \left[V_5 - \left(\frac{20}{12,2} \times \frac{A_x}{A_r} \times \frac{V''}{1\ 000} \right) \right] \frac{V}{V''} \quad \dots (14)$$

où

V_5 est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1), utilisé pour le titrage;

A_x et A_r ont les mêmes significations qu'en 8.3.3;

V et V'' ont les mêmes significations qu'en 8.3.4;

V_0 a la même signification qu'en 7.1.1.

8.3.5.2 Produits pâteux ou solides et produits congelés

L'acidité volatile de l'échantillon, exprimée en milliéquivalents pour 100 g ou en grammes d'acide acétique pour 100 g, est donnée respectivement par les formules (15) et (16) :

$$\frac{10}{m_0} \left[V_5 - \left(\frac{20}{12,2} \times \frac{A_x}{A_r} \times \frac{V''}{1\ 000} \right) \right] \frac{V}{V''} \quad \dots (15)$$

$$\frac{0,6}{m_0} \left[V_5 - \left(\frac{20}{12,2} \times \frac{A_x}{A_r} \times \frac{V''}{1\ 000} \right) \right] \frac{V}{V''} \quad \dots (16)$$

où

V_5 a la même signification qu'en 8.3.5.1;

A_x et A_r ont les mêmes significations qu'en 8.3.3;

V et V'' ont les mêmes significations qu'en 8.3.4;

m_0 a la même signification qu'en 7.1.2.

8.4 Détermination de l'acidité volatile en présence d'acide formique (avec ou sans la présence de dioxyde de soufre)

8.4.1 Réactifs

8.4.1.1 Acétate de sodium, cristallisé.

8.4.1.2 Chlorure de mercure(II), solution.

Dissoudre 1,5 g de chlorure de mercure(II) dans 100 ml d'eau.

8.4.1.3 Dichromate de potassium, solution à 33,79 g/l.

8.4.1.4 Acide sulfurique, dilué 2 + 1.

8.4.1.5 Sulfate de fer(II).

8.4.2 Appareillage

8.4.2.1 Microscope.

8.4.2.2 Bain d'eau bouillante.

8.4.2.3 Capsule résistant à la chaleur, de 500 ml de capacité.

8.4.3 Caractérisation de l'acide formique et détermination de l'acidité volatile

8.4.3.1 Caractérisation de l'acide formique

Recueillir un volume V exactement connu, proche de 250 ml, de distillat comme décrit en 6.3. Avant de déterminer l'acidité volatile, confirmer la présence d'acide formique.

Prélever 2 ml du distillat¹⁾ et les introduire dans un tube à essais. Ajouter 0,25 g de l'acétate de sodium (8.4.1.1) et 1 ml de la solution de chlorure de mercure(II) (8.4.1.2). Chauffer sur le bain d'eau bouillante (8.4.2.2) durant 10 min. Après refroidissement, examiner le précipité cristallin de chlorure de mercure(II) au microscope, vis-à-vis de cristaux sous forme de croix ou d'X qui caractérisent la présence d'acide formique.

Dans les conditions indiquées, on détecte la présence d'acide formique dans le produit initial (6.2) à la dose minimale de 0,5 g/l, très inférieure à la dose efficace comme antiseptique. On ne peut cependant pas déceler de cette façon les traces plus faibles d'acide formique pouvant exister normalement dans les produits végétaux.

8.4.3.2 Oxydation de l'acide formique et, éventuellement, du dioxyde de soufre

Titrer l'acidité volatile du distillat avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.1), en présence de la solution de phénolphaléine (4.2) comme indicateur. Ajouter 10 ml de la solution d'hydroxyde de sodium pour alcaliniser franchement le distillat, et concentrer dans la capsule (8.4.2.3) sur le bain d'eau bouillante (8.4.2.2) jusqu'à l'obtention d'un résidu liquide de 2 à 5 ml. Les alcools, aldéhydes, cétones, esters, huiles essentielles et composés aromatiques sont ainsi chassés. Verser le résidu dans le barboteur (5.2.2) de l'appareil d'entraînement par la vapeur d'eau (5.2), rincer la capsule avec 10 ml de la solution

1) Le prélèvement de 2 ml de distillat pour la caractérisation de l'acide formique (8.4.3.1) introduit une erreur négligeable sur le résultat de la détermination (8.4.3.2).