

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

DOSAGE DE L'ETHANOL DANS LE VIN ET LA BIÈRE

On se propose de doser de l'éthanol en solution aqueuse. On appliquera ce dosage à la détermination du degré alcoolique d'un vin et d'une bière.

On utilisera la méthode de l'étalon interne avec l'isopropanol comme étalon.

I) CONDITIONS OPERATOIRES

- Chromatographe Varian 3300 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Le choix de ce type de détecteur est guidé par le fait que l'on désire étudier une solution aqueuse et qu'ainsi on ne sera pas gêné par le pic du solvant. (pourquoi ?)

- sensibilité: 10^{-11} A/mV atténuation: 1
 - Phase stationnaire : OV 5 (5% phenyl polysiloxane) diamètre 0.32 mm
 - Températures: injecteur: 200°C détecteur: 200°C
 - Gaz vecteur: Hélium débit: 1 mL/min
 - injecteur Split : taux de split 30 :1
-
- Préparer une solution aqueuse contenant 5% d'éthanol et 2% d'isopropanol (en volume). Injecter 0,2 μ L. Optimiser la température du four pour avoir une bonne séparation en un temps respectable.
 - On utilisera un ordianteur pour la détermination des aires de pics et on s'assurera pour la première injection de la répétabilité des rapports d'aires obtenus (injecter 4 fois la même solution).

II) DOSAGE DE L'ETHANOL

On utilisera ici la méthode de l'étalon interne par étalonnage. (voir annexe)

N.B.: Avec les notations employées dans l'annexe, A est l'espèce étudiée, soit ici l'éthanol et E l'étalon, soit ici l'isopropanol.

II-1) Etalonnage

Faire une série de solutions d'étalonnage pour lesquelles le rapport r varie entre 0,6 et 1,4

$$r = \text{volume d'éthanol} / \text{volume d'isopropanol}$$

Pour obtenir de bons résultats avec le détecteur à ionisation de flamme très sensible, il faut utiliser des solutions assez diluées.

Les solutions seront donc préparées de la façon suivante :

- 1mL d'isopropanol (étalon interne)
- x mL d'éthanol
- eau HQ qsp 25 mL

II-2) Dosage du vin

On s'assura dans un premier temps de l'absence d'isopropanol dans les solutions à doser.

A la vue de l'étiquette prélever un volume connu , y ajouter d'isopropanol (1mL) et compléter à 25 mL avec de l'eau. Il faut se ramener dans la gamme d'étalonnage définie ci-dessus.

Réaliser trois injections.

Déterminer la concentration de l'éthanol dans le vin, donner l'intervalle de confiance (niveau de confiance 95%) sur la mesure.

II-3) Dosage de la bière

Faire de même que précédemment, on aura au préalable pris soin de dégazer la bière aux ultrasons.

Déterminer la concentration de l'éthanol dans la bière, donner l'intervalle de confiance (niveau de confiance 95%) sur la mesure

Il vous est demandé une synthèse de ce travail en présentant rapidement l'appareillage puis en exploitant vos résultats le plus rigoureusement possible.

METHODE DE L'ETALON INTERNE EN CHROMATOGRAPHIE QUANTITATIVE

En chromatographie, l'aire sous le pic est en général proportionnelle à la quantité de matière injectée. Pour un composé quelconque A, l'aire S sous le pic A s'exprime par:

$$S_A = k_A^m \times m_A \quad \text{si on a injecté une masse } m_A \text{ de A}$$

ou

$$S_A = k_A^v \times v_A \quad \text{si on a injecté un volume } v_A \text{ de A}$$

On raisonnera sur m_A ou v_A selon la façon dont ont été préparées les solutions:

- Titre massique: soit M_A la masse de A dans l'échantillon dont le volume total est V.
si v est le volume injecté: il contient une masse m_A de A, et on aura:

$$S_A = k_A^m M_A \frac{v}{V}$$

- Titre volumique: soit V_A : le volume de A dans l'échantillon dont le volume total est V.
si v est le volume injecté: il contient un volume v_A de A, et on aura:

$$S_A = k_A^v V_A \frac{v}{V}$$

On pourrait donc penser faire un étalonnage de façon classique, en préparant des solutions de titre massique ou volumique connu et en injectant toujours le même volume v.

Or compte tenu de la faible valeur de v, quelques dixièmes de μl , la reproductibilité du volume injecté est insuffisante pour obtenir des résultats précis.

La méthode de l'étalon interne rend les résultats indépendants du volume injecté, sous réserve de rester dans le domaine de linéarité de réponse du détecteur.

Facteur de réponse:

On admet avoir pu trouver un produit soluble dans l'échantillon, sortant sous forme de pic isolé, proche du pic analysé, et dont on peut introduire une concentration connue dans l'échantillon sans perturber celui-ci.

L'injection d'une fraction v de V conduit à: $S_A = k_A^m M_A \frac{v}{V}$ et en même temps à $S_E = k_E^m M_E \frac{v}{V}$, où M_A , M_E , (ou V_A et V_E), v et V sont connus et S_A ainsi que S_E mesurés.

$$\text{d'où} \quad \frac{S_A}{S_E} = \frac{k_A^m M_A}{k_E^m M_E} \quad \text{ou} \quad \frac{S_A}{S_E} = \frac{k_A^v V_A}{k_E^v V_E}$$

donc $\frac{S_A}{S_E}$ est indépendant de v.

On appelle facteur de réponse la valeur de k_A^m ou de k_A^v rapportée à celle de l'étalon, le facteur de réponse de l'étalon lui-même étant pris égal à 100.

$$\text{soit:} \quad F_A^m = \frac{k_A^m}{k_E^m} \times 100 = \frac{S_A}{S_E} \frac{M_E}{M_A} \times 100 \quad \text{ou} \quad F_A^v = \frac{k_A^v}{k_E^v} \times 100 = \frac{S_A}{S_E} \frac{V_E}{V_A} \times 100$$

Etalonnage

On peut faire une courbe d'étalonnage en préparant des solutions connues de A et E, contenant des rapports $r_m = \frac{M_A}{M_E}$ ou $r_v = \frac{V_A}{V_E}$ variables. On obtient alors une droite d'étalonnage en portant:

$$\frac{S_A}{S_E} = f(r), \text{ soit } \frac{S_A}{S_E} = \frac{F_A^m}{100} \times r_m \quad \text{ou} \quad \frac{S_A}{S_E} = \frac{F_A^v}{100} \times r_v$$

Pour analyser une solution inconnue I, on ajoute à un volume V_{Ci} (volume connu de la solution inconnue) ou à une masse M_{Ci} (masse connue de la solution inconnue) un volume V_{CEi} (volume connu d'étalon dans la solution inconnue) ou une masse M_{CEi} (masse connue de l'étalon dans la solution inconnue).

La mesure du rapport $\frac{S_{Ai}}{S_{Ei}} = \frac{S_A}{S_E}$ donne la valeur correspondante de r.

$$\text{d'où:} \quad r_v = \frac{V_{Ai}}{V_{CEi}} \quad \text{ou} \quad r_m = \frac{M_{Ai}}{M_{CEi}}$$

La teneur en A de l'échantillon peut être calculée:

$$\begin{aligned} \text{- en \% volumique:} &= \frac{V_{Ai}}{V_{ci}} \times 100 \\ \text{- en \% massique:} &= \frac{M_{Ai}}{M_{ci}} \times 100 \\ \text{- en g/l:} &= \frac{M_{Ai}}{V_{ci}} \\ \text{- en concentration molaire:} &= \frac{M_{Ai}}{(\text{Masse Molaire de A} \times V_{ci})} \end{aligned}$$

Calcul Direct

Lorsque l'on est sûr que la courbe d'étalonnage est bien une droite passant par l'origine, on peut faire un calcul direct, après détermination des facteurs de réponse.

Le travail se fait en deux étapes:

-1) Solution connue de A et de E pour déterminer F_A

-2) A un volume V_{Ci} (ou une masse M_{Ci}) de la solution inconnue I, on ajoute un volume V_{CEi} (ou une masse M_{CEi}) de l'étalon.

On obtient:

$$V_{Ai} = \frac{S_{Ai}}{S_{Ei}} \times \frac{100}{F_A^v} \times V_{CEi}; \text{ le titre se calcule comme précédemment}$$

$$\text{ou} \quad M_{Ai} = \frac{S_{Ai}}{S_{Ei}} \times \frac{100}{F_A^m} \times M_{CEi}; \text{ le titre se calcule comme précédemment}$$

Remarques:

-a) L'étalon peut être utilisé pour doser plusieurs espèces simultanément, pourvu que la séparation soit satisfaisante.

-b) La concentration de l'étalon doit être du même ordre de grandeur que celle de l'espèce à doser: adapter sa teneur.