

Dosage de l'éthanol d'un liquide titrant moins de 1,3 % (v/v) par chromimétrie après distillation

Selon l'OIV (Organisation Internationale de la vigne et du Vin), « le titre alcoométrique volumique est égal au nombre de litres d'éthanol contenu dans 100 litres de vin, ces volumes étant tous deux mesurés à la température de 20°C. Son symbole est «% vol». Le titre alcoométrique volumique du vin est déterminé ainsi : le vin est alcalinisé, distillé et le titre alcoométrique est déterminé par mesure physique de masse volumique (pycnomètre, résonateur à réflexion ...). « Les homologues de l'éthanol, ainsi que l'éthanol et les homologues de l'éthanol engagés dans des esters, sont compris dans le titre alcoométrique, car ils se retrouvent dans le distillat ».

L'alcool d'un distillat peut être mesuré par méthode chimique (oxydation par le dichromate) mais cette méthode est réservée aux liquides faiblement alcoolisés (dont le vinaigre) et aux moûts. Le travail pratique ci-dessous propose la méthode chimique chromimétrique appliquée une boisson dite « panaché ». Réglementairement, la dénomination "panaché" est réservée à la boisson présentant un titre alcoométrique supérieur à 0,5% vol et inférieur ou égal à 1,2% vol. et exclusivement constituée d'un mélange de bière et de boisson gazeuse aromatisée sans alcool.

1 Principe du dosage, réactions du dosage

Voir le cours. Et <http://www.perrin33.com/biochanalys/volumetrie/tp-ethanolchromimetrie.html> (www.perrin33.com) rubrique biochimie analytique, « Dosage de l'éthanol... »

2 Le montage de distillation

Voir le cours. Et <http://www.perrin33.com/biochanalys/volumetrie/tp-ethanolchromimetrie.html> (www.perrin33.com) rubrique biochimie analytique, « Dosage de l'éthanol... »

3 Instructions opératoires

<i>Protocole</i>	<i>Notes techniques particulières</i>
<p>3.1 Rinçage de l'appareil à hydro-distillation par hydro-distillation d'eau distillée</p> <p>Introduire environ 50 mL d'eau distillée dans le matras. Hydro-distiller. Rejeter environ 50 mL de condensât en sortie d'appareil. L'appareil est alors prêt pour une série d'hydrodistillations.</p>	
<p>3.2 Hydro-distillation de l'éthanol de l'échantillon</p> <p>Introduire dans le matras :</p> <ul style="list-style-type: none"> - un volume E = 50,00 mL (fiOLE jaugée, transfert quantitatif, 4 rinçages) de panaché à doser ; - ajouter environ 1 mL de NaOH 2 mol/L. <p>Hydro-distiller environ 40 mL en recueillant la distillat dans une fiole jaugée de 100 mL et contenant déjà environ 15 mL d'eau distillée et maintenue au froid par de la glace pillée. L'allonge doit plonger dans la solution en fiole.</p> <p>Retirer la fiole, rincer l'allonge en récupérant l'eau de rinçage</p>	<p>Les matras à distillation mis en œuvre sont lavés en machine. On se contentera d'un simple rinçage à l'eau distillée avant utilisation.</p> <p>Attention à la sécurité ! Respecter les procédures et instructions en vigueur.</p> <p>Attention au protocole d'arrêt de la distillation, éviter absolument les « effets d'aspiration du contenu de la fiole » (1 : on enlève la fiole ; 2 : on</p>

dans la fiole. On peut alors stopper l'hydro-distillateur. Ajuster la fiole jaugée avec de l'eau distillée. Boucher soigneusement.

arrête la distillation).

3.3 Dosage chromimétrique de l'éthanol distillé

Solution de dichromate de potassium 33,604 g/L

Exactement 33,604 g de dichromate de potassium pur et anhydre pour 1L exactement de solution (eau distillée, fiole jaugée).

(Ainsi, 1,00 mL de solution de dichromate oxyde exactement l'éthanol contenu dans 1,00 mL de solution éthanolique à 1% (v/v))

Oxydation chromique de l'éthanol

Dans un Erlen bouchant émeri de 250 mL, introduire :

- 10,00 mL de solution de dichromate de potassium ;
- 15 mL d'acide sulfurique concentré (Attention !! corrosif !!). Verser l'acide très lentement. Agiter. Refroidir au fur et à mesure.
- 10,00 mL de distillat alcoolique

Boucher. Agiter doucement. Attendre 30 minutes.

Dosage de l'excès de solution chromique

Ajouter ensuite :

- 150 mL environ d'eau distillée (éprouvette) ;
- 15 mL d'acide phosphorique pur (Danger, corrosif !) (éprouvette) ;
- 1 mL d'indicateur redox diphénylamine sulfonate de baryum 0,1% m/v.

Doser par la solution de sel de Mohr jusqu'au virage très net au vert franc à la goutte près.

Dosage de la solution de sel de Mohr (= témoin du dosage en retour)

Il correspond à l'étalonnage nécessaire de la solution de sel de Mohr (non stable).

Dans un erlen bouchant émeri de 250 mL, introduire (risques, voir ci-dessus) :

- 10,00 mL de solution de dichromate de potassium
- 15 mL d'acide sulfurique concentré
- 150 mL environ d'eau distillée
- 15 mL d'acide phosphorique pur
- 1 mL d'indicateur diphénylamine sulfonate de baryum.

Verser la solution de sel de Mohr jusqu'au virage très net au vert franc à la goutte près.

Cette solution est préparée par pesée exacte de dichromate réalisée sous hotte chimique.

Consulter la totalité des données de sécurité du dichromate de l'annexe en fin de document.

Manipuler en conséquences : pas d'aérosols, déchet fléché.

Attention au danger élevé lié à la manipulation d'un mélange sulfochromique. Utiliser des lunettes de protection et des gants.

L'acide orthophosphorique complexe Fe^{3+} et rend le virage de l'indicateur de fin de dosage plus net.

La solution de sel de Mohr est préparée au départ telle que 1 mL de solution réduise 0,5 mL de solution de dichromate. Soit à une concentration de 134,4 g/L. On attend donc une chute de burette pour le témoin « négatif » vers 20 mL.

Pour bien apprécier le virage terminal (première goutte de sel de Mohr en excès) il convient de savoir :

Les ions $Cr_2O_7^{2-}$ sont orange, les ions Fe^{3+} sont bruns, les ions Cr^{3+} sont verts intense. Au fur et à mesure du dosage, les $Cr_2O_7^{2-}$ diminuent tandis que les Cr^{3+} et les Fe^{3+} s'accumulent. L'indicateur utilisé est violet en milieu oxydant (c'est à dire ici tant que le dichromate est en excès) et devient incolore en milieu réducteur (c'est à dire lorsque tout le

Le contenu de l'Erlen issu du dosage sera alors rejeté dans le récipient pour traitement des déchets prévu à cet effet.

dichromate est épuisé après l'oxydation de l'éthanol puis du Fe^{2+} versé à la burette et qu'on verse alors du Fe^{2+} en excès). A la première goutte de solution de Fe^{2+} en excès le milieu passe de façon très nette à un beau vert franc.

4 Exactitude de la méthode

L'écart-type de répétabilité est annoncé à $s_r = 0,02\%(v/v)$ et l'écart-type de reproductibilité est annoncé à $s_R = 0,04\%(v/v)$ dans la littérature pour un mode opératoire très proche.

On pourra tester l'acceptabilité des résultats en conditions de répétabilité grâce à s_r et une table de facteurs d'étendues critiques selon un plan à 2 puis éventuellement un 3^o essai.

En admettant que le biais et l'incertitude du biais de la méthode de dosage utilisée sont négligeables devant les autres composants, on estimera les incertitude-types $u(y)$ sur les résultats établis à l'aide des formules qui suivent.

- Sur un mesurage unique s_R , sera utilisé comme estimation de l'incertitude-type $u(y)$.
- Si le résultat établi y est une moyenne de n mesurages en conditions de répétabilité :

$$u(y) = \sqrt{s_R^2 - s_r^2(1 - 1/n)}$$

- Si le résultat établi y est une médiane de 3 mesurages en conditions de répétabilité :

$$u(y) = \sqrt{s_R^2 - s_r^2(1 - 1,16/3)}$$

Pour exprimer les incertitudes élargies, qui seront arrondies par excès à 1 seul chiffre significatif, on utilisera un facteur d'élargissement $k=2$ qui conduit à une confiance 0,95.

5 Travail à réaliser et compte-rendu

5.1 Réaliser 2 témoins « négatifs » en condition de répétabilité. Les 2 chutes de burettes ne devraient pas différer de plus de 0,10 mL. La moyenne sera la chute de burette établie pour le témoin.

5.2 Réaliser le dosage de l'éthanol selon un plan à 2 mesurages et éventuellement un troisième en conditions de répétabilité. Faire apparaître clairement le résultat établi en g/L dans le compte-rendu selon la procédure du document intitulé « Contrôle de l'acceptabilité des résultats lorsque 2 résultats ont été obtenus sous conditions de répétabilité » (comme il a déjà été pratiqué).

5.3 Présenter finalement le résultat en g/L et en % (v/v) avec son incertitude. L'incertitude décrite sera une incertitude élargie calculée à l'aide d'un facteur d'élargissement 2 qui donne un niveau de confiance d'environ 95%

Questions subsidiaires :

Justifier le fait que 1,00 mL de solution de dichromate oxyde exactement l'éthanol contenu dans 1,00 mL de solution éthanolique à 1% (v/v).

Justifier la concentration de la solution de sel de Mohr. La solution de sel de Mohr est préparée au départ telle que 1 mL de solution réduise 0,5 mL de solution de dichromate. Soit 134,4 g/L.

Proposer un intervalle de praticabilité : justifier la valeur haute 1,3%(v/v) et proposer une valeur basse.

Données :


M éthanol = 46,0684 g/mol ρ éthanol = 0,78934 g/mL à 20°C M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = 294,1846 g/mol

sel de Mohr : formule = $(\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O})$, le fer est à l'état Fe^{2+} , solution qui se conserve mal.

Masse d'une mole de $(\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2, 6 \text{H}_2\text{O})$ = 392,14 g.

1^o alcoolique GL (ancienne écriture, GL = Gay Lussac) correspond à 1% (v/v) d'éthanol.

Données de risque et de sécurité concernant le dichromate de potassium poudre pure :

	<p>Matières solides comburantes (Catégorie 2) Cancérogénicité (Catégorie 1B) Mutagénicité sur les cellules germinales (Catégorie 1B) Toxicité pour la reproduction (Catégorie 1B) Toxicité aiguë, Inhalation (Catégorie 2) Toxicité aiguë, Oral(e) (Catégorie 3) Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée (Catégorie 1) Toxicité aiguë, Dermale (Catégorie 4) Corrosion cutanée (Catégorie 1B) Sensibilisation respiratoire (Catégorie 1) Sensibilisation cutanée (Catégorie 1) Toxicité aiguë pour le milieu aquatique (Catégorie 1) Toxicité chronique pour le milieu aquatique (Catégorie 1)</p>	<p>Mentions de danger H272 H301 H312 H314 H317 H330 H334 H340 H350 H360 H372 H410</p> <p>Conseils de prudence P201 P220 P260 P273 P280 P284</p>
---	--	---

Compte tenu de la non volatilité du dichromate de potassium et du règlement CE N 1272/2008

(<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:FR:PDF>) notamment l'annexe 6 page 415, la solution de dichromate de potassium à 33,604 g/L (soit 24,7 g/L en chromate) sera uniquement étiquetée Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique catégorie 3 et sera utilisée en minimisant toute formation d'aérosol dans des conditions standards de pratique de laboratoire (blouse, lunettes ...).

Bibliographie

Recueil international des méthodes d'analyse des vins et des moûts, OIV, <http://www.oiv.int/oiv/info/frmethodesinternationalesvin>, OIV-MA-AS312-01A révision 2009

Recueil des méthodes d'analyse des vinaigres de vin, OIV, <http://www.oiv.int/oiv/info/frquestionnairemethodes>, OENO 56/2000

Gonzalez-Rodriguez, Perez-Juan, Luque de Castro, two parameter determination in vineager by a flow injection-pervaporation system, Analyst, 2001.

fiche toxicologique INRS : <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%20180>

Règlement CE N 1272/2008 : <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:FR:PDF>