

## 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 alcoolisées (dont le vinaigre) et aux moûts. Le travail pratique ci-dessous propose la méthode chimique chromimétrique appliquée à 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](http://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](http://www.perrin33.com)) rubrique biochimie analytique, « Dosage de l'éthanol... »

### 3 Instructions opératoires

<i>Protocole</i>	<i>Notes techniques particulières</i>
<p><b>3.1 Rinçage de l'appareil à hydro-distillation par hydro-distillation d'eau distillée</b></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><b>3.2 Hydro-distillation de l'éthanol de l'échantillon</b></p> <p>Introduire dans le matras :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- un volume E = 20,00 mL ou 50,00 mL de panaché à doser ;</li> <li>- ajouter environ 0,5 mL de NaOH 2 mol/L.</li> </ul> <p>Hydro-distiller environ 30 mL en recueillant la distillat dans une fiole jaugée de 50 mL et contenant déjà environ 4 mL d'eau distillée froide. 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 <b>sécurité</b> ! 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 sur lit de glace (en récipient métallique), 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.

Cette solution est préparée par pesée exacte de dichromate réalisée sous hotte chimique, en préparation par du personnel expérimenté.

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

Manipuler en conséquences et uniquement après formation : hotte, EIP, pas d'aérosols, déchets tracés...

Attention au danger élevé lié à la manipulation d'un mélange sulfochromique et de la solution de dichromate. Ne travailler qu'après formation. Utiliser une hotte chimique et des lunettes de protection et des gants. Respecter la filière déchets nécessaire.

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  $Cr^{3+}$

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

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

et les  $\text{Fe}^{3+}$  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 dichromate est épuisé après l'oxydation de l'éthanol puis du  $\text{Fe}^{2+}$  versé à la burette et qu'on verse alors du  $\text{Fe}^{2+}$  en excès). A la première goutte de solution de  $\text{Fe}^{2+}$  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<sup>o</sup> 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     $\rho$  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  $\text{Fe}^{2+}$ , 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° 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 :**

	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)	<b>Mentions de danger</b> H272 H301 H312 H314 H317 H330 H334 H340 H350 H360 H372 H410 <b>Conseils de prudence</b> P201 P220 P260 P273 P280 P284
--	---	--

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, et de la FDS pour du dichromate en solution à 0,1 mol/L proposée par le revendeur Ward's science (Canada), la solution de dichromate de potassium à 33,604 g/L (soit 24,7 g/L en chromate) sera donnée aux risques :

5100 West Henrietta Rd  
PO Box 92012  
Rochester, NY 14602-0012  
Tel: (800) 962-7660

Bional Science  
399 Wineskin Road  
St. Catharines, Ontario  
L2S 3J4 Canada  
Tel: (800) 367-9393

**CHEMTREC 24 Hour Emergency USA**  
 Phone Number (800) 424-9300  
 For laboratory and industrial use only.  
 Not for drug, food or household use.

<b>Product</b>	POTASSIUM DICHROMATE, 0.1 MOLAR SOLUTION		
<b>Synonyms</b>	Potassium Dichromate, Water Solution		
<b>Section 2 Hazards Identification</b>			
Signal word: DANGER Pictograms: GHS07 / GHS08 / GHS09 Target organs: Kidneys, Liver, Blood 		Precautionary statement: P201: Obtain special instructions before use. P202: Do not handle until all safety precautions have been read and understood. P260: Do not breathe mist/vapours/spray. P264: Wash hands thoroughly after handling. P271: Use only outdoors or in a well-ventilated area. P272: Contaminated work clothing should not be allowed out of the workplace. P273: Avoid release to the environment. P280: Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection. P284: Wear respiratory protection. P302+P352: IF ON SKIN: Wash with plenty of water and soap. P333+P313: If skin irritation or rash occurs: Get medical attention. P362+P364: Take off contaminated clothing and wash it before reuse. P304+P340: IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. P312: Call a POISON CENTER or doctor if you feel unwell. P305+P351+P338: IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. P310: Immediately call a POISON CENTER or doctor. P391: Collect spillage. P405: Store locked up. P501: Dispose of contents/container to a licensed chemical disposal agency in accordance with local/regional/national regulations.	
<b>GHS Classification:</b> Acute toxicity, oral (Category 5) Skin irritation (Category 1B) Skin sensitization (Category 1B) Eye irritation (Category 2A) Acute toxicity, inhalation (Category 4) Respiratory sensitizer (Category 1)		Mutagenicity (Category 1B) Carcinogenicity (Category 1B) Reproductive toxicity (Category 1B) STOT - RE (Category 2) Aquatic toxicity, acute (Category 1) Aquatic toxicity, chronic (Category 1)	
<b>GHS Label information: Hazard statement:</b> H303: May be harmful if swallowed. H315: Causes skin irritation. H317: May cause an allergic skin reaction. H319: Causes serious eye irritation. H332: Harmful if inhaled. H334: May cause allergy or asthma symptoms or breathing difficulties if inhaled. H340: May cause genetic defects. H350: May cause cancer. H360FD: May damage fertility. May damage the unborn child. H373: May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure. H400: Very toxic to aquatic life. H410: Very toxic to aquatic life with long lasting effects.			
Hazards not otherwise classified: Health hazards not otherwise classified (HHNOC) - Not Known Physical hazards not otherwise classified (PHNOC) - Not Known			
<b>Section 3 Composition / Information on Ingredients</b>			
<b>Chemical Name</b>	<b>CAS #</b>	<b>%</b>	<b>EINECS</b>
Water	7732-18-5	97.1%	231-791-2
Potassium dichromate	7778-50-9	2.9%	231-906-6

**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>