

Figure 1. Évolution comparée des populations des réactifs, pour les valeurs des constantes données dans le texte. Traits interrompus : approximation de stationnarité; traits continus : solution complète.

Le micro-ordinateur est associé à une imprimante qui peut reproduire les informations portées à l'écran. Pour une meilleure lisibilité, nous avons redessiné et nous présentons ici les figures

obtenues dans le cas où le réactif A est seul présent en $t = 0$ et où les constantes de vitesse valent $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0,1$, $k_2 = 3$, $k_{-2} = 0,3$. La figure 1 donne l'évolution comparée des trois populations avec l'hypothèse de stationnarité (courbe en traits interrompus) et sans elle (traits continus). On voit que, pour le jeu de paramètres choisis, la différence est tout à fait appréciable à certains temps, les populations finales étant néanmoins presque égales.

4. Expérience acquise

Le programme est utilisé depuis deux ans à la présentation de démonstration lors de séances de travaux pratiques par groupes d'une trentaine d'étudiants. Il se révèle que ces démonstrations constituent un complément du cours théorique très apprécié par les étudiants qui retiennent bien, grâce à cela, les notions fondamentales.

Au cours d'une séance de démonstrations, la production sur l'écran est d'abord fournie selon un plan déterminé, puis les questions des étudiants orientent ensuite l'exploitation. Les plus curieux sont autorisés à prolonger la séance en utilisant eux-mêmes le micro-ordinateur.

Les auteurs remercient MM. A. Cornelis et A. Deville pour d'utiles discussions. Ce travail a été suggéré par le Professeur P. Laszlo et réalisé dans son laboratoire, sous l'égide du contrat : « Recherche sur l'éducation par les multi-médias-111 » du Ministère de l'Éducation Nationale (Bruxelles).

Bibliographie

- (1) P. Laszlo « Leçons de chimie », tomes I à III, Hermann.
- (2) S. W. Orchard et M. B. Mooiman, *Journ. Chem. Ed.*, 1981, 58, 409. Nous avons eu connaissance de cet article alors que notre travail de mise au point était terminé.

Marie-Blanche Dixmier¹
Alain Tchaplà¹

Analyse qualitative de quelques substances volatiles des vins en C.G.L.

Les techniques de chromatographie gazeuse et de chromatographie liquide à haute performance sont très couramment utilisées pour analyser qualitativement et quantitativement des mélanges plus ou moins complexes, venant aussi bien d'usines de l'industrie chimique et agro-alimentaire que de laboratoires de recherches. Il est donc nécessaire d'en inclure l'étude tout particulièrement dans le cadre d'une formation conduisant aux D.U.T., Licence et Maîtrise de chimie.

Pour illustrer le large domaine d'application de ces méthodes d'analyse, leurs limites et leurs capacités, un choix de manipulations peu compliquées, mais s'appliquant à un problème concret, aide à une meilleure mémorisation des connaissances pour les étudiants. Ce dernier point fait l'objet des manipulations rapportées ici.

Ainsi, après avoir abordé l'enseignement théorique et pratique de la chromatographie gaz-liquide en l'illustrant par le traitement de mélanges préparés (1), il est proposé d'appliquer les connaissances acquises à l'analyse partielle d'un produit naturel : le vin.

Introduction

Le vin est une solution hydroéthanolique complexe dans laquelle plus de 250 espèces ont été identifiées (2, 3). Certaines sont à des concentrations supérieures au g.l^{-1} [glycérol, acides tartrique, malique et citrique, sels minéraux, tanins, sucres (2, 3)].

¹ Département Chimie de l'I.U.T. d'Orsay-1, B.P. 23, 91406 Orsay Cedex.

Leur analyse s'effectue, en général, par chromatographie liquide. Il en est ainsi, par exemple, des acides (4) et des sucres (5). Dans certains cas particuliers ces techniques permettent même de déterminer s'il y a eu chaptalisation (6). D'autres substances volatiles sont à faible concentration et interviennent dans le « bouquet » des vins (2) : des auteurs rapportent, soit que la caractérisation, soit que la différenciation d'une année aussi bien que l'âge d'un vin peuvent s'obtenir à partir de quelques-unes de ces espèces (7, 8, 9); la chromatographie gazeuse est, dans ce cas, une méthode d'analyse de choix.

Dans l'optique décrite précédemment, une expérience simplifiée a été mise au point à partir de la méthode de préparation de l'échantillon et de son analyse rigoureuse proposée par Bertrand (7). Elle se limite à l'évaluation de cinq de ces composés. Il a été, en effet, nécessaire de restreindre les objectifs à l'obtention de quelques résultats significatifs, le temps consacré à cette étude étant de 4 heures de Travaux Pratiques et le matériel utilisé étant de routine (colonnes remplies et chromatographes de séries).

Matériel et méthodes

Matériel :

Les chromatographes Varian 1200, Intersmat IGC 15 et Girdel F. 75, munis de détecteurs à ionisation de flamme, ont été utilisés en programmation de température linéaire ou balistique (IGC 15). Les colonnes inox de 2 mètres de long et de 3,17 mm de diamètre extérieur étaient remplies de Chromosorb P AW 125-160 μm non traité (10) imprégné à 5 % en masse de FFAP. Le gaz vecteur utilisé a été l'hélium avec un débit mesuré à 220 °C de 30 ml/mn⁻¹. Injecteur et détecteur étaient à une température constante de 220 °C. Les températures initiale et finale de programmation étaient 60 et 220 °C affichées et la vitesse de programmation de 12 à 15 °C mn⁻¹ selon les appareils.

Préparation des échantillons

Préalablement à l'analyse, il faut concentrer les espèces que l'on désire étudier : l'échantillon de vin est démixé à température ambiante, sous agitation magnétique, dans une fiole jaugée de 50 ml bouchée, après addition d'un étalon interne, selon la méthode de Bertrand (7) afin de concentrer les alcools et esters à doser dans la fraction éthanolique. Plus précisément, on ajoute à 37 ml de vin, 1 ml d'une solution hydroéthanolique à 12 % de heptanol-3 à 3 g.l⁻¹. Après dissolution de 5 g broyés au mortier de dihydrophosphate de sodium anhydre et de 20 g de sulfate d'ammonium sec, la démixtion est suffisante pour effectuer la manipulation au bout de deux heures. On arrête alors l'agitation et laisse décanter un quart d'heure. Des essais de prélèvement dans

l'anneau de démixtion à des temps compris entre 30 mn et 4 heures ont permis de montrer que les espèces se démixtent proportionnellement dans le temps.

Une solution témoin est traitée dans les mêmes conditions. C'est un mélange hydroéthanolique à 12 % contenant du propanol (50 mg.l⁻¹), du méthyl-2 propanol-1 (70 mg.l⁻¹), du méthyl-2 butanol-1 (40 mg.l⁻¹), du méthyl-3 butanol-1 (40 mg.l⁻¹), du lactate d'éthyle (400 mg.l⁻¹), du succinate d'éthyle (140 mg.l⁻¹) et du phényl-2 éthanol (140 mg.l⁻¹).

Utilisation pédagogique de la manipulation

Pendant la démixtion, il est possible de montrer, en injectant une solution synthétique des mêmes solutés dans l'éthanol, que l'analyse en isotherme d'un tel mélange ne permet pas une résolution satisfaisante de l'ensemble des solutés (figure 1). Cela entraîne le recours à l'introduction de la technique d'analyse en programmation de température en regard des différences de volatilités des différents solutés à séparer.

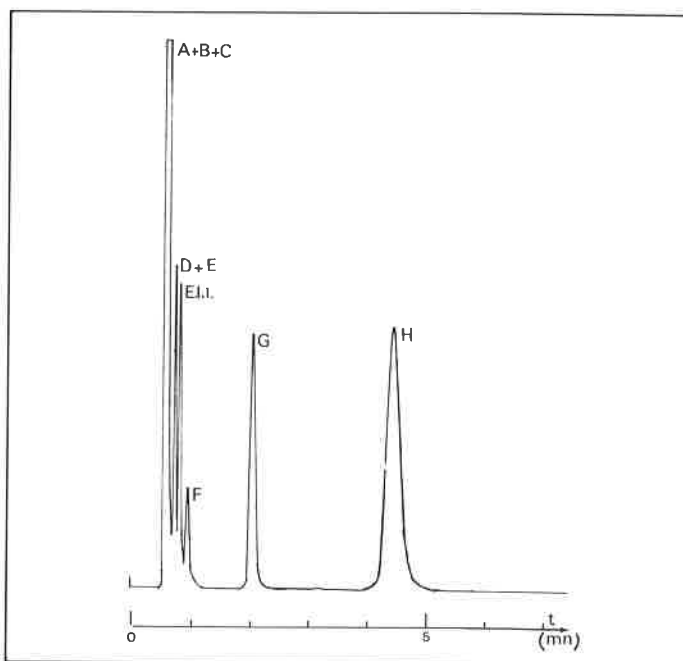


Figure 1. Chromatogramme de la solution dans l'éthanol des espèces volatiles identifiables dans le vin à 170 °C.

Identification des pics : A : éthanol; B : propanol; C : méthyl-2 propanol-1; D : méthyl-2 butanol-1; E : méthyl-3 butanol-1; F : lactate d'éthyle; G : succinate d'éthyle; H : phényl-2 éthanol ; E.I.1 : heptanol-3 (étalon interne).

Tableau 1. Résultats de l'analyse de vins de crus différents, exprimés en hauteur de pics, relative au 3-heptanol étalon interne.

Appellation contrôlée	Méthyl-2 } Méthyl-3 } butanol	Lactate d'éthyle	Phényl-2 éthanol
Beaujolais	1,85	1,30	0,20
Pisse-dru	2,40	1,10	0,28
Bourgueil	2,25	0,50	0,20
Saint-Émilion	3,2	0,40	0,36
Gigondas	2,0	0,75	0,13
Champagne sec	2,20	1,30	0,35
Champagne brut	1,40	1,34	0,70
Gewurztraminer	2,63	0,25	0,30
Chablis « les Vaillons »	1,60	0,45	0,55
Loupiac	2,30	1,50	0,20
Pouilly-Fuissé	2,80	1,45	0,50

Avant toute analyse d'une solution de démixtion en programmation de température, il est effectué une programmation « à blanc » sans injection afin d'éviter la présence éventuelle de pics parasites.

Durant le temps de ces deux analyses, il est discuté avec les étudiants du choix de la phase stationnaire en fonction du problème à résoudre, ainsi que celui, fondamental, des critères de choix (chromatographies et chimiques) d'un étalon interne.

Une fois les chromatogrammes obtenus, il est demandé aux étudiants d'attribuer à chaque pic de la solution témoin au moins un des solutés en déterminant, par le raisonnement, leur ordre de sortie [la justification de la rétention par le classement en fonction de la volatilité, et de la polarité relative à la phase stationnaire a fait l'objet de cours précédents (1)].

Résultats

Dans les conditions de notre expérience, les huit solutés de la solution témoin ne donnent que sept pics (figure 2). Les deux alcools amyliques (D et E) ne sont pas séparés ce qui permet de revenir sur les notions d'efficacité et de sélectivité des colonnes. On peut illustrer cet aspect du problème en montrant alors qu'une telle séparation est réalisée dans d'autres conditions, soit en utilisant les résultats obtenus sur colonne remplie avec une autre phase stationnaire ou avec un mélange de phases (11, 12, 13), soit en utilisant la technique de chromatographie capillaire (14) (figure 4).

La reconnaissance des solutés présents dans le vin (figure 3) se fait alors par comparaison des chromatogrammes du vin et de la solution témoin obtenus successivement et dans les mêmes conditions (7, 11).

Les résultats obtenus durant cinq années scolaires sont approximativement reproductibles d'une séance et d'une année sur l'autre. Aussi, les pics chromatographiques sont caractérisés par les températures du four auxquelles leur sommet a été observé (variation de $\pm 3^\circ\text{C}$) plutôt que par la méthode rigoureuse d'expression des temps de rétention de chaque soluté relativement au temps de rétention de l'étalon choisi (11).

Un certain nombre de pics apparaissent dans le démixat du vin et n'ont pas été identifiés (cf. figure 3 donnée en exemple). Malgré cela, les chromatogrammes obtenus permettent de dégager certaines caractéristiques mettant en évidence la différence entre différents crus et leur évolution [importance du lactat d'éthyle (13)]. Ces caractéristiques sont dégagées en effectuant, la comparaison des rapports des hauteurs de chacun des pics de quelques solutés particulier (D + E, F et H) sur la hauteur du pic correspondant à l'étalon interne EI 1 obtenu à partir des chromatogrammes du « vin ».

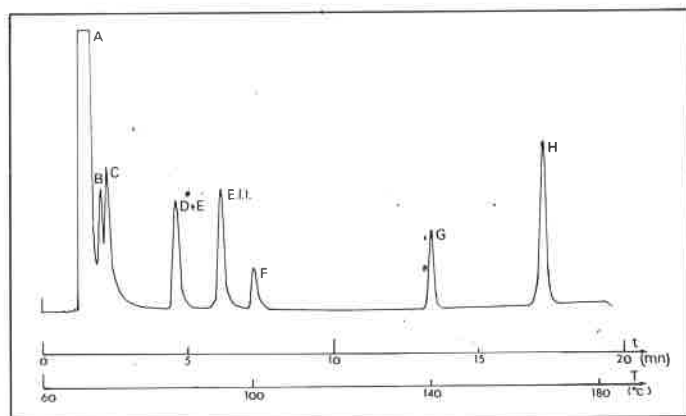


Figure 2. Chromatogramme du démixat de la solution témoin.

Identification des pics: identique à la figure 1. Température programmée de 60 à 220 °C (12 °C/mn).

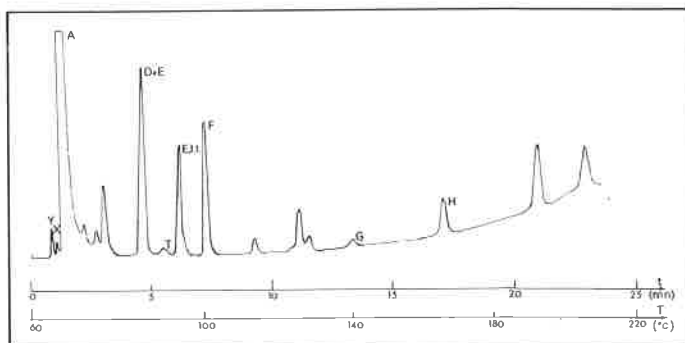


Figure 3. Chromatogramme du démixat d'un vin (champagne sec).

Identification des pics: cf. figure 1. X: méthanol; Y: acétate d'éthyle; T: pentanol-1.

Température programmée: mêmes conditions que figure 2.

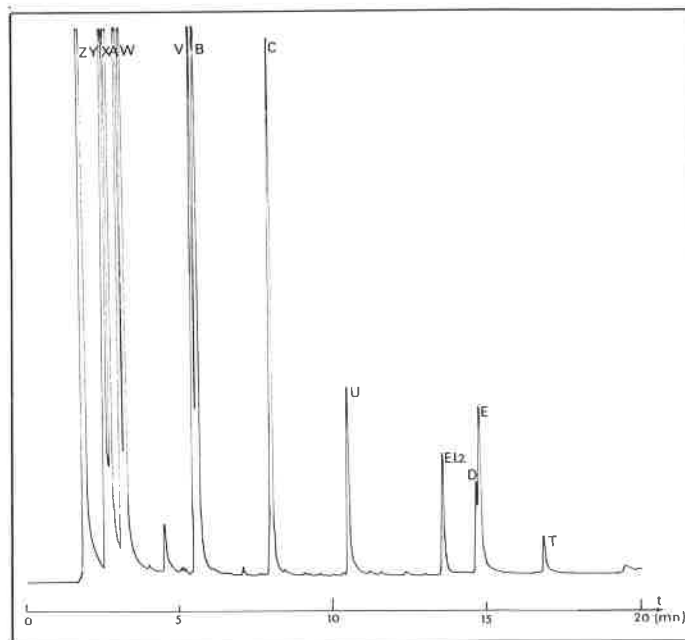


Figure 4. Chromatogramme des substances volatiles d'un vin en chromatographie capillaire (Carbowax 20 M 60 m.).

Identification des pics: cf. figure 1, Z: éthanal (n'existe pas toujours); X: méthanol; Y: acétate d'éthyle; W: propanol-2; V: butanol-2; U: butanol-1; T: pentanol-1; E.I.2: (méthyl-4 pentanol-2).

[Conditions opératoires de programmation et de préparation de l'échantillon mises au point au C.I.V.C. d'Épernay (14)].

Ces rapports ont permis une différenciation soit des cuvées d'un vin, soit de différents crus sans en permettre cependant l'identification (11): ceci est illustré par les résultats déduits de l'analyse d'une dizaine de crus différents. Ils sont rassemblés dans le tableau 1. Par la simplification de la méthode et des moyens utilisés, ils ne sont reproductibles qu'à 8 % près, mais suffisamment significatifs pour justifier son utilisation lors de séances d'initiation.

Conclusion

Cette manipulation qui propose, aux étudiants inscrits en 2^e année de préparation au D.U.T. chimie, l'analyse partielle d'un mélange naturel entre dans le cadre d'un enseignement d'initiations théorique et pratique de la chromatographie d'une durée de 32 heures.

Elle fait la synthèse des notions de base à introduire, permet de discuter sur un choix raisonné des conditions opératoires d'analyse,

et montre ses limites pour l'obtention des résultats très rigoureux. Elle permet une bonne mémorisation de ces différents aspects de la chromatographie gazeuse et ceci d'autant mieux que le sujet proposé est en général trouvé attrayant !

Remerciements : Les auteurs remercient vivement M. le Professeur Bertrand (Institut d'Œnologie, Bordeaux) pour tous les conseils donnés pour la mise au point de cette manipulation. Ils remercient aussi Mlle Ude (C.I.V.C., Épernay) pour le don du chromatogramme (figure 4) permettant d'illustrer le pouvoir de résolution de la chromatographie capillaire.

Bibliographie

- (1) M. B. Dixmier, M. Pédoussaut, A. Tchaplal, *Analisis*, sous presse.
- (2) J. Ribereau-Gayon et E. Peynaud, « *Traité d'œnologie* », tome III, Ed. Béranger, Paris 1961.
- (3) J. Bergeret, *Chimie et Ind.-Génie Chim.*, 1971, 104, 1989.

- (4) R. Schwarzenbach, *J. Chromatog.*, 1982, 251, 339 et références citées.
- (5) B. Porsch, *J. Chromatog.*, 1982, 253, 49; L. A. Th. Verhaar, BFM, Kuster, *J. Chromatog.*, 1981, 220, 313 et réf. citées.
- (6) J. Vialle, M. Kolowsky, J. L. Rocca, *J. Chromatog.*, 1981, 204, 429; J. Dupuy, Colloque sur analyse des boissons, CNERNA 15 mars 1978, Paris.
- (7) A. Bertrand, *Chim. Anal.*, 1971, 53, 1.
- (8) R. Cantagrel, Commun. Coll. analyse des boissons, CNERNA, Paris, 16 et 17.03.1978.
- (9) A. Bertrand, P. Ribereau-Gayon, *Ann. Fals. Expert. Chim.*, 1970, 148.
- (10) J. Grégoire (Société Girdel), Communication personnelle et *Répression des Fraudes*, Fas. n° 73231, p. 21 (arrêté du 30.07.1973).
- (11) A. Bertrand, Communication personnelle, 1977.
- (12) A. Bertrand, Communication du Polycopié de manipulations de chromatographie, Institut d'Œnologie, Bordeaux.
- (13) J. N. Boidron, S. P. Avakians, A. Bertrand, *Connaissance de la vigne et du vin*, 1969, 1, 43.
- (14) L. Ude, C.I.V.C. Épernay, Communication personnelle, 1982.

Parlez-vous correctement « chromatographie » ? Ce n'est pas certain ?



Alors, achetez sans tarder...

LE COMPENDIUM DE LA NOMENCLATURE EN CHIMIE ANALYTIQUE

Traduction française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives de 1977) publié, en 1978, par la Division de chimie analytique de l'IUPAC.

1 volume de 256 pages édité par la S.C.F.

- Prix pour France, Europe, Afrique du Nord : 300 F. T.T.C.
- Pour les autres pays : 330 F.

- Pour les Membres de la S.C.F. (1 exemplaire par personne physique ou morale) : 180 F. T.T.C.

Adresser les commandes à la **Société Chimique de France, 250, rue Saint-Jacques, 75005 Paris**, accompagnées du règlement par chèque bancaire ou chèque postal (280-28 Paris W) à l'ordre de la Société Chimique de France. Le livre est aussi en vente au siège de la Société.