

TP I . UV-Visible : Dosage de la vanilline

I.Rappels. Classifications des methods analytiques.

Les méthodes analytiques se divisent entre:

- *Méthodes classiques*
- *Méthodes instrumentales*

Les méthodes classiques, incluant la séparation des différents composants de l'échantillon, se classent en:

- Précipitation
- Extraction
- Distillation

L'analyse quantitative dans les méthodes classiques peut être faite par:

- Gravimétrie – poids d'un composant résultant d'une réaction ou variation de poids pendant la réaction
- Titration – mesure critique d'un volume pour obtenir la valeur de la concentration

Par contre dans les méthodes instrumentales on utilise des équipements qui mesurent une propriété physique ou chimique d'une substance ou un facteur qui permet la détermination d'une propriété de cette substance.

Les méthodes instrumentales (figure 1) se divisent en trois catégories ;

- Méthodes spectroscopiques – qui utilisent comme mesure la radiation électromagnétique avec différentes gammes du spectre électromagnétique.
- Méthodes de séparation – qui séparent les composants d'un échantillon avant la mesure d'une des propriétés d'un de ces composants.
- Méthodes électro analytiques – l'application d'un signal électrique et/ou l'enregistrement d'une propriété électrique.

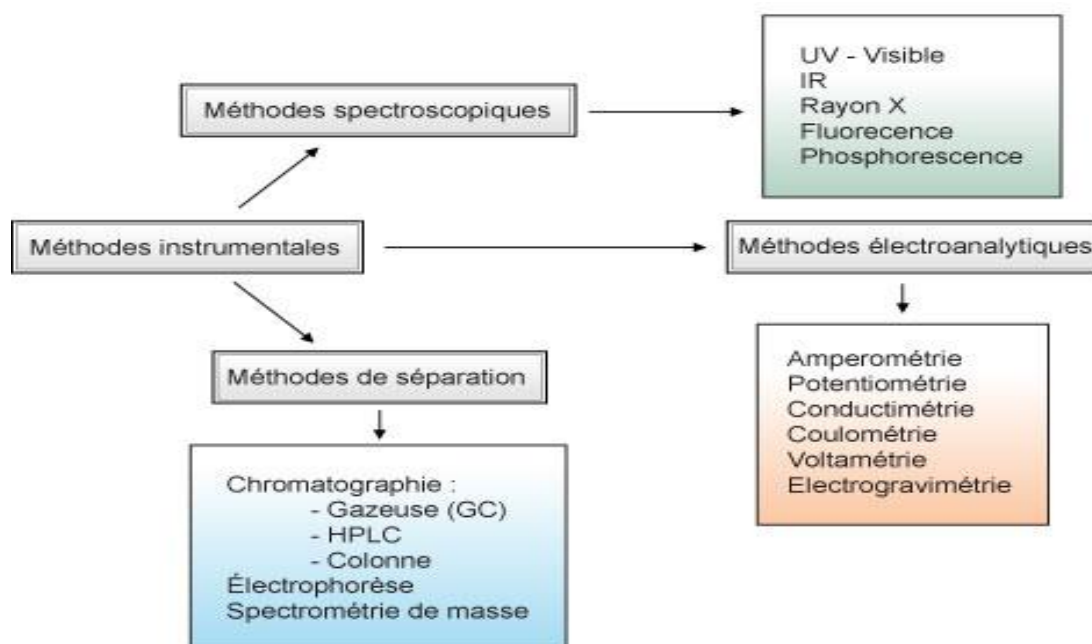


Figure 1. Les méthodes instrumentales.

Les différentes méthodes analytiques s'appliquent à différentes gammes de concentrations (Figure 2).

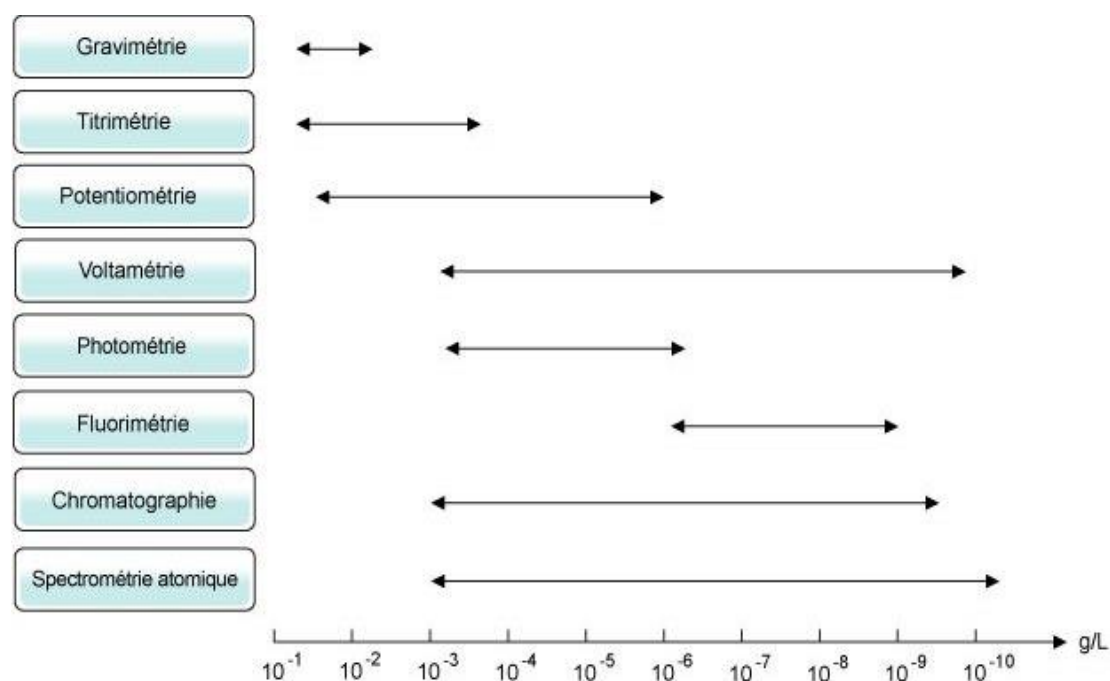


Figure 2. Gamme de concentration.

La quantité de radiation électromagnétique absorbée par une espèce en solution (**A**) dépend de sa concentration (**c**) et de la longueur du parcours de la radiation électromagnétique (**b**) ainsi que de l'absorption spécifique (ϵ) des espèces à analyser.

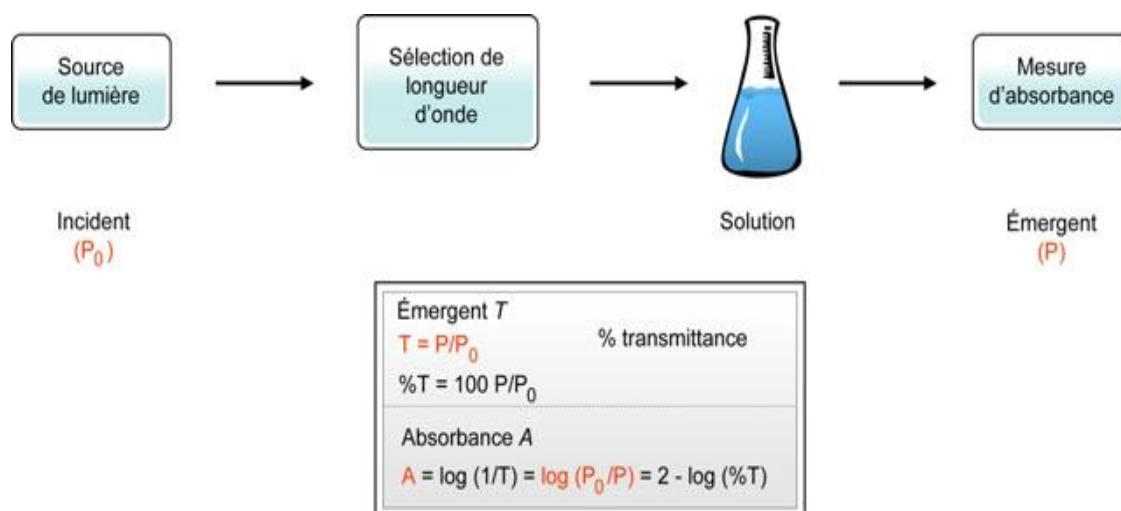


Figure 3. Spectrométrie optique.

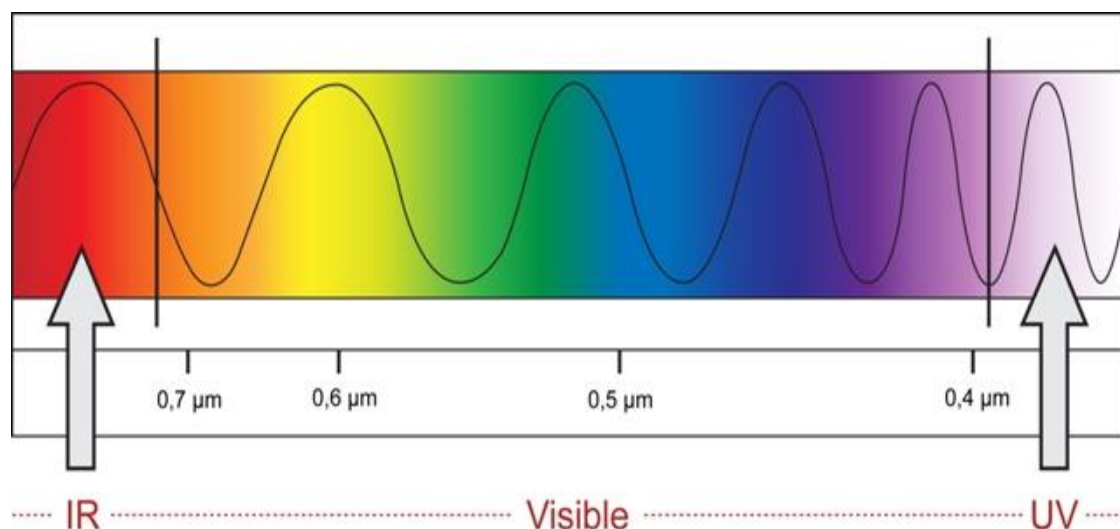


Figure 4. Gamme de radiations électromagnétiques.

La relation entre ces variables est définie par la Loi de Beer-Lambert $A = \epsilon bc$ (figure 3).

L'absorption de l'énergie dépend de l'intensité de la radiation incidente (P_0) et de l'intensité de l'énergie électromagnétique émergente (P) donc : $A = \log (P_0/P) = \epsilon bc$.

Le terme P/P_0 est défini comme transmittance. Le pourcentage de transmittance est défini comme $100 \times T$. Ainsi $\log T = -\epsilon bc$ ou $-\log T = \epsilon bc = A$.

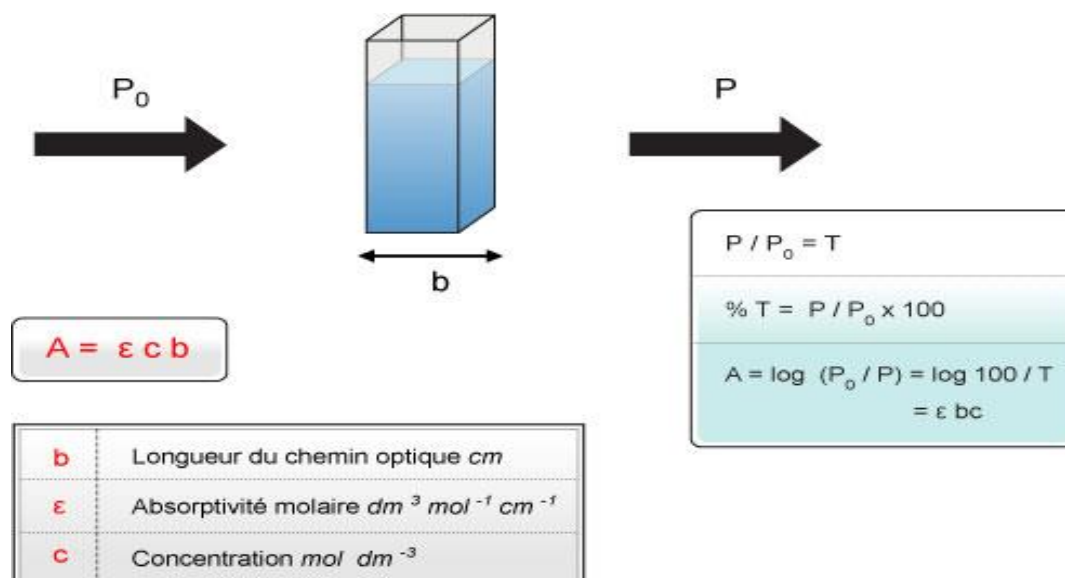


Figure 5. Loi de Beer-Lambert.

Dans la dérivation de la Loi Beer-Lambert, on assume que : la radiation incidente est monochromatique ; que les espèces absorbent la radiation indépendamment les uns des autres et que l'absorption a lieu dans une section avec un volume uniforme. Le milieu doit aussi être transparent et non diffusant. La relation entre absorbance, transmittance et concentration à une certaine longueur d'onde est illustrée dans la figure suivante.

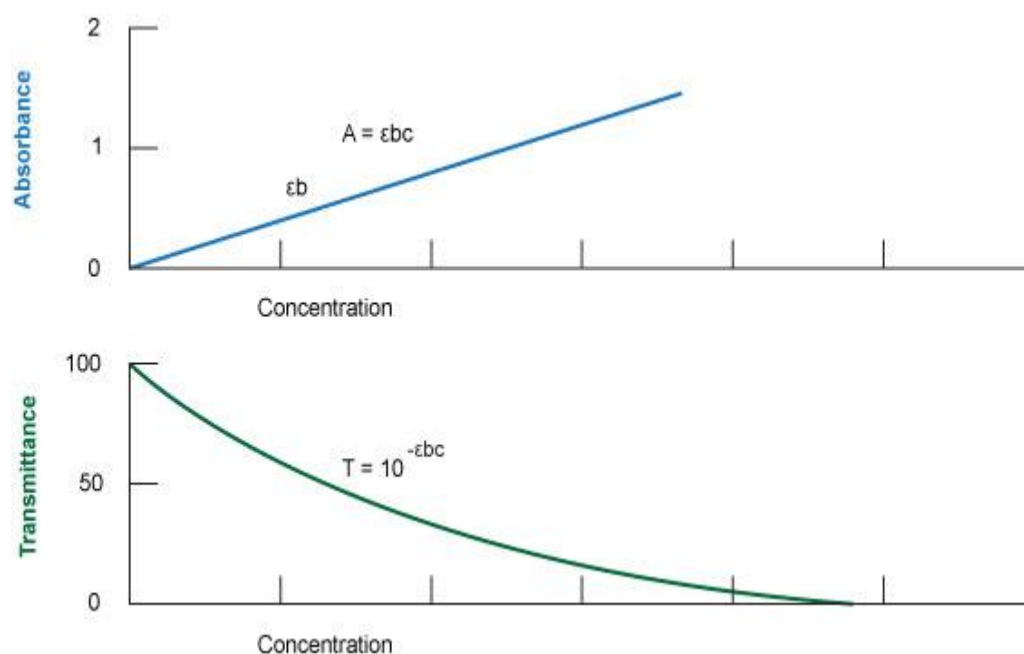
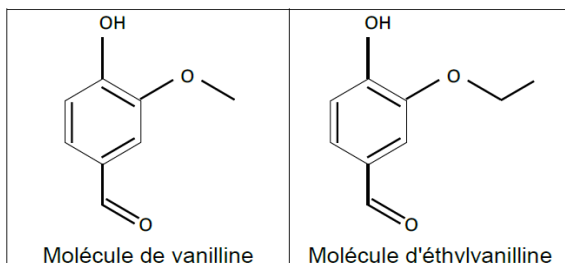


Figure 6. Absorbance et transmittance en fonction de la concentration.

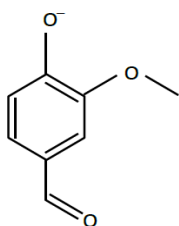
La vanille est le fruit d'une orchidée grimpante, le vanillier, qui a besoin d'un climat tropical chaud et humide pour se développer. On la cultive à Madagascar, à Tahiti, à La Réunion, en Amérique du Sud...

Elle est utilisée dans de nombreux domaines comme par exemple la parfumerie, l'industrie agro-alimentaire, en tant qu'intermédiaire de synthèse dans l'industrie pharmaceutique.

La composition de la gousse de vanille est très riche en arômes dont le principal est la vanilline. Du fait de son coût d'extraction élevé, on lui préfère souvent aujourd'hui la vanilline de synthèse ou encore l'éthylvanilline qui a un pouvoir aromatisant 2 à 4 fois plus grand.



Principe du dosage spectrophotométrique de la vanilline contenue dans un extrait de vanille acheté dans le commerce



La vanilline contenue dans un échantillon du commerce (solution aqueuse sucrée) est extraite par du dichlorométhane.

Un traitement basique à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) permet ensuite de faire repasser la vanilline en solution aqueuse sous forme d'ion phénolate représenté ci-contre.

On réalise ensuite un dosage par étalonnage de cet ion par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer la concentration en vanilline de l'échantillon du commerce.

Protocole du dosage

Etape 1 : Extraction de la vanilline et passage en solution basique

- À 1,0 mL d'échantillon de vanille liquide, on ajoute 10 mL d'eau distillée.
- On procède à trois extractions successives en utilisant à chaque fois 20 mL de dichlorométhane.
- À partir de la phase organique, on extrait trois fois la vanilline avec 50 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- On rassemble les phases aqueuses.

Etape 2 : Préparation de la solution à doser et mesure de son absorbance

On introduit les phases aqueuses précédentes dans une fiole jaugée de 250 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

La mesure de l'absorbance de la solution à doser donne $A = 0,88$.

Etape 3 : Préparation d'une gamme étalon de solutions de vanilline basique et mesure de leur absorbance

À partir d'une solution mère de vanilline, on prépare par dilution dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ des solutions filles et on mesure leur absorbance.

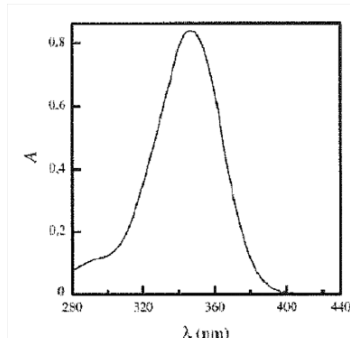
Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Solution fille	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
Concentration en vanilline (mol.L^{-1})	$5,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-5}$
Absorbance	1,36	1,08	0,81	0,54	0,27

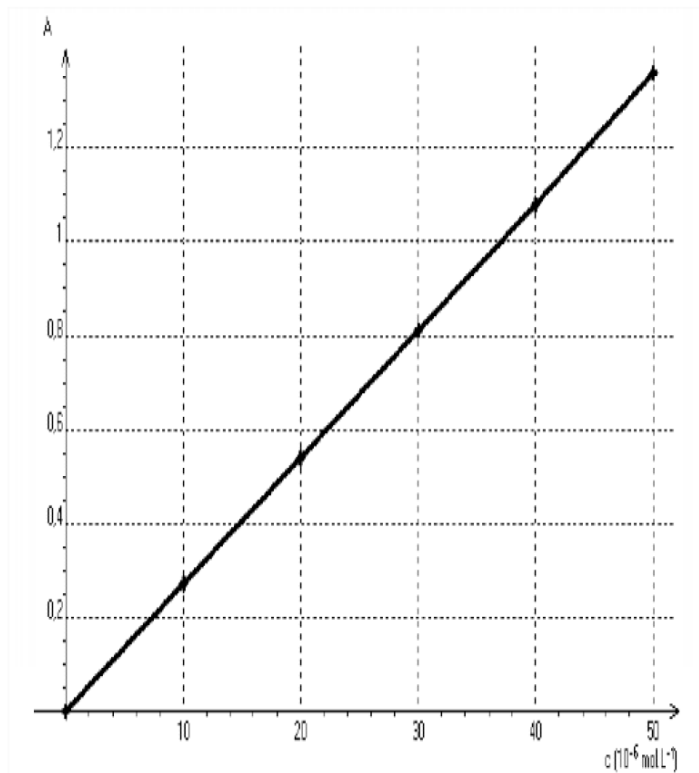
Données :

- Couples acido-basiques de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$
- Dichlorométhane CH_2Cl_2 : densité $d = 1,33$; non miscible à l'eau.
- Vanilline $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$:
 - Solubilité : soluble dans la plupart des solvants organiques, très peu soluble dans l'eau.
 - Masse molaire moléculaire : $M_{\text{vanilline}} = 152 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.1. Le spectre d'absorption UV-visible de l'ion phénolate est donné ci-dessous :



- 1.1.1. Cet ion absorbe-t-il dans le domaine du visible ? Justifier la réponse à l'aide du graphe ci-dessus.
- 1.1.2. On rappelle que la présence de sept liaisons conjuguées ou plus dans une molécule organique qui ne présente pas de groupe caractéristique forme le plus souvent une substance colorée. Les solutions basiques de vanilline sont-elles colorées ? Expliquer pourquoi à l'aide de la structure de l'ion phénolate.
- 1.2. Dosage spectrophotométrique. On a obtenu la courbe d'étalonnage ci-dessous à partir des mesures effectuées à l'étape 3.



- 1.2.1. La loi de Beer-Lambert est vérifiée. À l'aide du graphique précédent, expliquer pourquoi elle s'énonce sous la forme $A = k.c$.
- 1.2.2. Déterminer en détaillant ta méthode utilisée la concentration en vanilline dans la solution à doser. On précise que la concentration en vanilline est égale à celle de l'ion phénolate.
- 1.2.3. Compte tenu du protocole suivi, en déduire la concentration en g.L^{-1} de vanilline dans l'échantillon de vanille liquide du commerce.