

APPLICATION DE LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON AU DOSAGE DE L'ÉTHANOL DANS LES BOISSONS ALCOOLISÉES

J.L. GUÍÑON et M. BELANCHE

Département d'ingénierie chimique et nucléaire
ETSI Industrielles, Université Polytechnique de Valence
B.P. 22012, 49071 Valence (Espagne).

Résumé : *Une équation pour le calcul de la teneur en éthanol basée sur les surfaces d'un spectre (H1-RMN) (Résonance magnétique du proton) est décrite. Les résultats obtenus par application de cette équation dans le vin et dans les boissons alcoolisées sont discutés. La méthode peut être retenue comme un dosage rapide de l'éthanol avec une précision de ± 6 p. 100 dans la gamme de 0 – 50 p. 100 vol. d'éthanol.*

INTRODUCTION

La pervaporation et l'osmose inverse sont des techniques membranaires de séparation qui sont utilisées de nos jours pour augmenter ou diminuer la teneur en alcool des vins ou des boissons alcoolisées (BUI et *al.*, 1988; BELANCHE et LORA, 1988; GIBSON, 1986). Pour étudier l'efficacité de la séparation eau / éthanol, il est nécessaire de connaître la teneur en éthanol dans le produit de départ et dans le perméat.

Dans ce but on utilise différentes méthodes de détermination basées sur des techniques de distillation longues et fastidieuses suivies de la mesure de la densité ou de l'indice de réfraction du distillat (A.O.A.C., 1984; UNE, 1975). A l'aide des tables correspondantes on peut déterminer la teneur en alcool.

Suivant l'orientation de recherche de notre laboratoire, (BELANCHE, 1987), il a été étudié la possibilité d'utiliser une méthode rapide de détermination de la teneur en éthanol, susceptible d'être mise en œuvre de façon routinière dans l'étude de la séparation par membrane. Dans ce but il nous semblait que la résonance magnétique nucléaire du proton (H1-RMN) pouvait être un outil utile, puisque cette technique est capable de distinguer les protons de différentes molécules telles que l'eau et l'éthanol.

Dans la littérature on a pu vérifier que la résonance magnétique nucléaire en association avec un fractionnement naturel spécifique du site (FNSS) est une méthode puissante pour donner des informations sur des facteurs de l'environnement, le contrôle de la chaptalisation et la caractérisation de produits naturels du vin. (LINSKENS et JACKSON, 1988; MARTIN et MARTIN, 1983). D'un autre côté, nous avons trouvé une seule publication qui décrit la RMN-H pour l'analyse de l'éthanol dans les vins,

(ANDERS *et al.*, 1976), mais cette publication est basée sur la construction d'une courbe étalon du pic CH₃, qui lui-même dépend des conditions expérimentales. Ceci a pour conséquence la nécessité d'établir une courbe d'étalonnage journalière à chaque étape de l'analyse qui prend beaucoup de temps.

Dans cette publication est décrite une méthode de dosage rapide de l'éthanol basée sur la mesure des surfaces des pics de OH et CH₃ d'un spectre H1-RMN, sans qu'aucun autre étalon de travail soit nécessaire. Cette méthode permet le calcul du taux de séparation eau / éthanol sur membrane et permet le dosage de routine de l'éthanol dans les vins, boissons alcoolisées et liqueurs.

APPROCHE THÉORIQUE DU CALCUL DE LA TENEUR EN ÉTHANOL

Bien que plus de cent constituants interviennent dans l'élaboration du vin (LINSKENS et JACKSON, 1988), il s'agit essentiellement de constituants présents à faible dose. Pour cette raison et pour notre démonstration, le vin ou les différents échantillons peuvent être assimilés à un mélange eau-éthanol.

Le calcul de la teneur en éthanol est basé sur la résolution d'un système de trois équations. Ce système résulte de la combinaison de l'équilibre des masses et du fait que la surface des signaux RMN de chaque groupe protoné est à une fréquence donnée proportionnelle au nombre de noyaux résonnants; c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à la fraction molaire du composé et au nombre de protons présents dans le groupe protoné. De cette façon on obtient à partir de la figure 1 :

$$xH_2O + xC_2H_5OH = 1 \quad (1)$$

$$A_{OH} = K.2.x H_2O + k.x C_2H_5OH \quad (2)$$

$$A_{CH_3} = K.3.x C_2H_5OH \quad (3)$$

où x représente la fraction molaire, A la surface du signal RMN du groupe protoné et où K est une constante proportionnelle.

L'équation (2) nous indique que le signal obtenu des protons de l'éthanol ou de l'eau se confondent grâce à un échange rapide de ces mêmes protons. En fait ce phénomène n'est vrai que pour des concentrations inférieures à 63 p. 100 (MITCHELL et SMITH, 1977) ce qui est heureusement le cas des boissons alcoolisées.

La solution de ce système nous conduit à l'équation suivante :

$$xC_2H_5OH = \frac{2.A_{CH_3}}{3.A_{OH} + A_{CH_3}} \quad (4)$$

Si au lieu d'utiliser le groupement CH₃, on avait utilisé le groupement CH₂, alors $A_{CH_2} = K.2 \times C_2H_5OH$ et de manière analogue la solution de ce système nous conduit à l'équation suivante :

$$xC_2H_5OH = \frac{2.A_{CH_2}}{3.A_{OH} + A_{CH_2}} \quad (5)$$

Ainsi avec seulement un passage de l'échantillon et la mesure de la surface des groupements OH et CH₃ ou de OH et CH₂ on peut calculer à partir de l'équation 4 ou respectivement à partir de l'équation 5 la teneur en éthanol. Néanmoins il est préférable d'utiliser l'équation 4 étant donné que A_{CH₃} est toujours 50 p. 100 plus grand que A_{CH₂}. L'erreur relative sera ainsi plus faible.

Une fois la fraction molaire de l'éthanol connue, il est aisé de calculer le degré alcoolique exprimé en pourcentage en poids, en faisant intervenir les poids moléculaires de l'eau et de l'éthanol :

$$w\%, \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} = \frac{255,55 \cdot A_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{1 + 1,55 \cdot A_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} \quad (6)$$

Et enfin le degré alcoolique en poids peut être transformé en pourcentage en volume à l'aide de tables de correspondance.

EXPÉRIMENTATION

I — APPAREILLAGE

Les spectres sont enregistrés sur un Spectromètre RMN Varian EM-360 travaillant à 60 MHz. Les conditions de mesure sont : temps de balayage 5 mn (scan 240 Hz.m⁻¹; amplitude du spectre, 1 réglage approximatif, 5 réglages fins; filtre 0,1 sec. Déviation des fonctions enregistrées de 6 à 1 ppm. Ajuster les autres paramètres de mesure (taux de rotation, radio-fréquence du champ et de la phase) de telle manière que les bandes latérales qui peuvent apparaître sur les côtés du pic de OH soient inférieures à 2 p. 100 du pic central.

II — MÉTHODE

Introduire directement 0,5 ml de vin ou de boisson alcoolisée dans un tube RMN de 5 mn de diamètre sans addition de sel sodique de l'acide 3-triméthylsilyl d4-propionique (TSP) comme étalon interne. Enregistrer le spectre selon les conditions décrites ci-dessus et obtenir le signal intégral en mode auto-intégration. Mesurer en millimètres les surfaces des pics de OH et de CH₃.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

La figure 1 montre un spectre typique d'un mélange eau-éthanol. En concordance avec la théorie du couplage spin-spin, on observe un pic unique pour le groupement OH et des pics multiples pour les groupement CH₂ (n = 4) et CH₃ (n = 3). Le pic OH résulte d'une superposition du groupement OH de l'alcool et de l'eau (MITCHELL et SMITH, 1977). On peut également observer le signal intégral des pics correspondants. Dans le cas où le TSP n'est pas additionné comme étalon interne, la déviation des fonctions n'est pas celle attendue mais cette différence n'a pas d'influence sur l'analyse quantitative. De plus, étant donné que le TSP est un réactif cher, on fait l'économie correspondante.

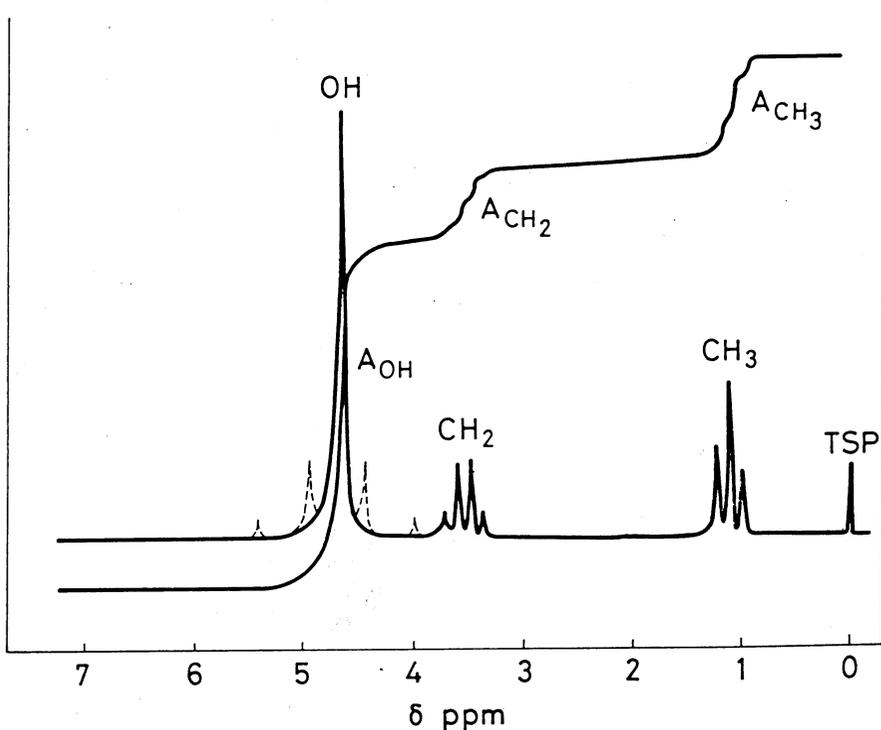


Fig. 1. — Spectre RMN d'une solution aqueuse d'éthanol à 40 % en vol.
En pointillé : les bandes pouvant résulter d'un mauvais réglage de l'appareillage.

TABLEAU I

Détermination de la teneur en éthanol dans des échantillons synthétiques eau / éthanol.

ECHANTILLON	TENEUR EN ÉTHANOL (% EN POIDS) PAR PESAGE	x, C ₂ H ₅ OH (équation 4)	TENEUR EN ÉTHANOL (% EN POIDS) (équation 6)	DIFFÉRENCE
1	3,90	0,0149	3,73	- 4,3
2	8,13	0,0337	8,20	0,8
3	12,41	0,0532	12,57	1,2
4	16,72	0,0722	16,62	- 0,6
5	25,28	0,1180	25,50	0,8
6	34,88	0,1703	34,40	- 1,3
7	44,06	0,2341	43,89	- 0,4

Le tableau I donne les résultats obtenus avec des échantillons synthétiques eau-éthanol. Dans la gamme de teneur en éthanol étudiée, correspondant à la teneur en alcool de boissons alcoolisées, la différence entre la valeur obtenue par la méthode RMN et la valeur réelle est d'environ 1 p. 100, sauf pour l'échantillon n° 1. Cette plus grande différence est probablement due à une plus grande erreur relative de la mesure de la surface du pic CH₃ dans les échantillons de faible teneur en éthanol.

La précision de la méthode, évaluée sur les variations relatives de 10 mesures effectuées dans les mêmes conditions mais à des jours différents, était de 2,6 p. 100 pour un échantillon contenant 10 p. 100 en poids d'éthanol.

Dans le cas où les conditions de réglage de l'appareil ne sont pas respectées, deux bandes de chaque côté du pic OH peuvent apparaître. Leur intensité et leur séparation dépendent de la vitesse spin et de la fréquence radioélectrique.

Ces bandes peuvent augmenter la surface du pic OH et par conséquent donner un résultat par défaut (équation 4). Dans ce cas, la différence enregistrée était de 5 -10 p. 100, c'est-à-dire plus grande que celle prévue (1 p. 100).

TABLEAU II

Détermination de la teneur en éthanol dans différentes boissons alcoolisées par résonance magnétique nucléaire et par densimétrie après distillation.

ÉCHANTILLON	TENEUR EN ÉTHANOL (% vol.)		
	DENSITY	¹ H-RMN	DIFFÉRENCE
Bière	6,5	6,3	- 3,0
Vin blanc	11,0	10,5	- 4,5
Vin rouge	13,2	13,3	0,7
Vermouth	15,0	15,2	1,3
Sherry	16,5	15,8	- 4,2
Porto	19,6	18,7	- 4,6
Liqueur de pomme	23,0	24,0	4,3
Pacharan	28,1	30,0	6,7
Gin	38,0	37,4	- 1,5
Brandy	39,5	38,5	- 2,5
Rhum	40,0	40,2	0,5
Whisky	43,0	44,4	3,2

Les résultats obtenus sur des échantillons de boissons alcoolisées par la méthode proposée et par la mesure densimétrique après distillation sont donnés dans le tableau II. La correspondance entre les deux méthodes est généralement bonne et la diffé-

rence se situe entre - 4,6 et + 6,7 p. 100. La différence plus grande trouvée dans certains échantillons tels que le Pacharan peut être due à une teneur en sucre plus élevée dans ce type de boisson.

Pendant la fermentation du sucre de jus de fruit en éthanol et en composants mineurs, tels que le glycérol et le 2,3 butane-diol, une partie du sucre reste inaltérée. D'un autre côté l'addition de sucre dans les boissons obtenues par distillation et la chaptalisation (addition de saccharose avant fermentation complète du sucre) conduit à des teneurs plus importantes en composés hydroxylés. Par conséquent, il nous paraissait important de vérifier si ces composés hydroxylés, présents dans les vins et les boissons alcoolisées, pouvaient interférer dans la méthode proposée.

Les résultats obtenus montrent que le saccharose et le glycérol peuvent interférer. Dans un échantillon synthétique contenant 13 p. 100 d'éthanol en poids, l'addition de 10 g de glycérol par litre et de 25 g de saccharose par litre entraîne une différence entre la méthode par résonance magnétique nucléaire et la méthode par distillation inférieure à 10 p. 100.

Par conséquent la méthode par H1-RMN du proton peut être utilisée pour la détermination de la teneur en éthanol dans les vins et les boissons alcoolisées contenant peu de sucre (environ 50 g de saccharose par litre). Le glycérol présent dans les vins à des doses comprises entre 4 et 8 g par litre n'interfère pas non plus. Il en est de même pour le 2,3 butane-diol qui n'affecte pas la mesure de l'éthanol à cause de sa faible concentration dans les vins (teneur inférieure à 1,8 g par litre).

CONCLUSION

Une équation basée sur la mesure des pics OH et CH₃ d'un spectre de H1-RMN est décrite. Cette équation permet, sans utilisation d'étalon de travail, le dosage de l'éthanol dans les vins et les boissons alcoolisées et par conséquent le calcul du taux de séparation eau / éthanol obtenu par des techniques membranaires.

Manuscrit reçu le 20 décembre 1989; accepté pour publication le 4 janvier 1990.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANDERS U., TITTEMEIER F. et HAILER Y., 1976. NMR Bestimmung von Äthanol in Wein, Weinähnlichen Getränken und spirituoson. *Z. Lebensmittel Untersuch. Forsch.*, N° 162, 21-24.
- A.O.A.C., 1984. Official Methods of analysis of the AOAC. Fourteenth Ed. Arlington, Virginia, USA.
- BELANCHE M., 1987. Sintesis de membranas semipermeables para el tratamiento de soluciones hidroalcohólicas, mediante ósmosis inversa y pervaporación. *Thèse Doctoral*. Politechnical University of Valencia.
- BELANCHE M. et LORA J., 1988. In Proceedings of third International Conference on Pervaporation Process in the Chemical Industry. *Bakis Materials Corporation*. Englewood, New Jersey, USA. p. 150-157.

- BUI K., DICK R., MOULIN G. et GALZY P., 1988. Partial Concentration of Red wine by Reverse Osmosis, *J. Food Sci.*, **53**, 647-648.
- GIBSON R.L., 1986. Cross Flow Membrane Technology for the wine Industry. *Austral. Grape and Winemaker*, April, 17-23.
- LINSKENS H.F. et JACKSON J.F. Ed., 1988. Wine Analysis. Springer-Verlag, Berlin.
- MARTIN G.J. et MARTIN M.L., 1983. Détermination par résonance magnétique nucléaire du deuterium du fractionnement isotopique naturel. Application à la détection de la chaptalisation des vins. *J. Chim. Phys.* **80**, 294-297.
- MITCHEL J. et SMITH D.M., 1977. *Aquametry*. Part. I, Second Ed. Wiley, New-York.
- U.N.E., 1975. Normas UNE. AENOR. Métodos de ensayo de bebidas alcohólicas. Norma 33-112-75.