Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1990, **24,** N° 2, 49-61.
Connaissance de la Vigne et du Vin.

DÉTERMINATION SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DU PHOSPHORE TOTAL ET INORGANIQUE DANS LES VINS PAR LA TECHNIQUE D'INJECTION DANS UN FLUX

J.L.F.C. LIMA (*) et A.O.S.S. RANGEL (**)

(*) Département de chimie-physique, Faculté de Pharmacie de Porto,
R. Anibal Cunha, 4000 Porto (Portugal).
(**) École Supérieure de Biotechnologie, Université Catholique Portugaise,
4200 Porto (Portugal)

Résumé : *Deux variables d'un montage utilisant l'injection dans un flux (FIA) pour l'automatisation du dosage du phosphore total (après incinération des échantillons) et du phosphore inorganique dans les vins sont décrites.*

Les montages permettent d'effectuer, par flux continu, les opérations de dilution, réaction de formation du composé coloré et le transport jusqu'au système de détection colorimétrique où s'effectue la mesure.

Le montage FIA utilisé dans la détermination du phosphore total permet d'effectuer à peu près 120 déterminations à l'heure avec une répétabilité inférieure à 2 % (coefficient de variation). Les résultats obtenus par cette méthodologie pour différents types de vins portugais sont bien en conformité avec ceux fournis par la méthode rapide d'essai de l'O.I.V. ; les écarts étant inférieurs à 2 %.

Le montage FIA développé pour la détermination du phosphore inorganique, qui est une variable de celui utilisé dans la détermination du phosphore total, permet d'effectuer les déterminations directement sur les échantillons de vins dans une zone de réponse linéaire entre 9 et 1000 mg par litre. Il présente une cadence d'analyse d'environ 60 déterminations à l'heure avec un coefficient de variation inférieur à 2 %. En applicant la méthode des ajouts dosés à différents types de vins, on a obtenu des valeurs de récupération entre 98,5 et 103 %.

INTRODUCTION

Dans les dernières années, en particulier à partir de 1960, l'étude et l'application de procédés analytiques automatiques ont donné lieu à un développement significatif, fondamentalement dicté par le nombre croissant de déterminations à effectuer par les laboratoires de contrôle.

On assiste de plus en plus aussi dans le domaine de l'œnologie à un intérêt croissant dans l'utilisation de méthodes automatiques, notamment dans celles de flux continu. Parmi ce type de méthodes, les techniques de flux segmenté (SFA) (SKEGGS, 1957) ont été les plus utilisées (BOUVIER et CURVELO-GARCIA, 1988), ce qui justifie une grande variété d'appareillage dans ce but. Ces systèmes, d'une efficacité prouvée, présentent cependant quelques inconvénients inhérents à leurs principes de

fonctionnement (segmentation de flux et mesures en conditions d'homogénéisation et d'équilibre) qui les rendent assez complexes et, par conséquent assez chers.

Comme alternative aux systèmes de flux segmenté, à la mi-décennie de 70, est apparue l'analyse par injection dans un flux (FIA) (RUZICKA et HANSEN, 1988) qui, depuis quelques temps a obtenu un développement croissant, essentiellement à cause de sa simplicité et de son faible coût.

Cette méthodologie de flux continu a permis d'abandonner quelques concepts inhérents de la chimie classique, notamment ceux de la réalisation de mesures en conditions d'homogénéisation et d'équilibre. Elle est fondée sur un contrôle partiel de la dispersion (dilution) d'un segment de solution insérée dans un transporteur. Le contrôle de la dispersion est effectué par combinaison de l'injection des solutions (étalons et échantillons) dans un transporteur et la réalisation de la mesure en temps rigoureusement reproductibles.

Ce nouveau concept de manipulation de solutions peut être utilisé pour remplacer un grand nombre d'opérations manuelles qui précèdent la mesure grâce à une détermination technique analytique qui habituellement conditionne le temps et le prix de l'analyse.

Bien que son application dans le domaine de la chimie clinique (RUZICKA et HANSEN, 1988) soit déjà importante, les méthodes par injection dans un flux sont peu utilisées en œnologie, comme le montre le petit nombre de travaux publiés. Ce fait a justifié notre intérêt dans l'application de cette méthodologie pour l'analyse des vins; en particulier pour d'une part effectuer l'analyse des espèces métalliques en utilisant comme système de détection la spectrométrie d'absorption atomique, l'émission de flamme et d'autre part pour la détermination des chlorures en effectuant un titrage potentiométrique dans un système d'analyse par injection dans un flux (LIMA et RANGEL, 1989).

Dans cet objectif plus général, nous avons procédé au développement de deux montages FIA pour la détermination du phosphore total et du phosphore inorganique des vins. Les résultats obtenus sont donnés dans cet article.

Le phosphore étant présent sous la forme organique et inorganique (OUGH et AMERINE, 1988; RIBÉREAU-GAYON et *al.,* 1982), nous avons construit un système qui nous permette de déterminer les phosphates obtenus par l'incinération des échantillons et ainsi quantifier la quantité du phosphore total. Un autre système a été construit pour la détermination du phosphore inorganique; les échantillons sont introduits dans le système FIA sans traitement préalable. Rappelons que la différence entre le phosphore total et le phosphore inorganique est le phosphore organique dont la teneur n'est pas dénuée d'intérêt en œnologie.

Dans les montages FIA décrits dans cet article, nous avons choisi la réaction colorimétrique où l'anion orthophosphate est mesuré indirectement à travers la formation du complexe de bleu de molybdène, en utilisant comme agent réducteur le chlorure d'étain (II). Avec cette méthode, l'anion phosphate réagit avec le molybdate d'ammo-

nium pour former l'acide hétéropolymolybdophosphorique qui est ensuite réduit par le chlorure d'étain (II) pour former le complexe cité précédemment. Cette méthode a été choisie au détriment des autres qui sont utilisées en particulier pour l'analyse des eaux par FIA (KARLBERG et PACEY, 1989) grâce à sa grande sensibilité, sa rapidité, également parce que la mesure s'effectue à une longueur d'onde où les vins présentent une absorption minimale dans l'intervalle de longueurs d'onde correspondant à la radiation visible (LONVAUD-FUNEL et *al.,* 1980).

Les deux variables du montage FIA ont été conçues de façon à effectuer en flux continu les opérations de dilutions, les réactions de formation du composé coloré et le transport jusqu'au système de détection.

Après avoir réalisé les montages, on a effectué l'évaluation des résultats obtenus pour le phosphore total par FIA par comparaison avec les résultats obtenus par la méthode rapide d'essai de l'O.I.V. (1978). Dans la détermination du phosphate inorganique et en l'absence d'une méthode de comparaison, on a procédé à plusieurs essais de récupération.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

I — INSTRUMENTATION

Les déterminations colorimétriques par FIA ont été effectuées dans un spectrophotomètre de UV/VIS de marque Bausch & Lomb, modèle Spectronic 21 (Signal électrique proportionnel au pourcentage de transmission), équipé d'une cuve à circulation de marque Hellma, référence 178.713 de 8 μl de volume optique (volume de solution qui interagit avec la radiation), auquel on a relié un enregistreur Methrom, modèle E 586 Labograph. Pour la réalisation des déterminations du phosphore total, par la méthode rapide d'essai de l'O.I.V., on a utilisé un spectrophotomètre de UV/VIS de marque Hitachi, modèle U-2000.

II — RÉACTIFS ET SOLUTIONS

Pour la préparation des solutions on a utilisé de l'eau désionisée ayant une conductibilité spécifique inférieure à 0,1 μS/cm et des réactifs de qualité analytique.

a) Solutions étalons d'anion phosphate.

On les prépare par dilution d'une solution mère à 10 g par litre obtenue par pesée du di-potassium hydrogénophosphate trihydraté selon l'O.I.V. (1978).

b) Solution de molybdate d'ammonium (réactif R_3 de la figure 1).

On dissout 5,0 g de $(NH_4)_6MO_7O_{24}.4H_2O$ dans de l'eau, on ajoute 18 ml de H_2SO_4 concentré et on dilue cette solution à 500 ml avec de l'eau. La solution ainsi obtenue contient 9,4 g par litre d'heptamolybdate d'ammonium et est 0,65 M en acide sulfurique; elle est stable pendant plusieurs mois.

c) Solution de chlorure d'étain (II) (réactif R_4 de la figure 1).

On ajoute 14 ml de H_2SO_4 concentré à 300 ml d'eau. Dans cette solution, on dissout 0,1 g de $SnCl_2.2H_2O$, 1 g de sulfate d'hydrazine et on dilue à 500 ml. Cette solution est 0,5 M en acide sulfurique et elle contient par litre, 0,17 g de chlorure d'étain (II) et 1 g de sulfate d'hydrazine. L'addition de sulfate d'hydrazine a pour but d'augmenter la stabilité de la solution qui se garde pendant au moins une semaine.

d) Solution de vanadomolybdate d'ammonium

solution a : on dissout 40 g de molybdate d'ammonium dans 400 ml d'eau.

solution b : on dissout 1 g de vanadate d'ammonium dans 300 ml d'eau et 200 ml de HNO_3 concentré, on laisse refroidir.

On mélange les solutions a et b et on complète à un litre avec de l'eau; on laisse vieillir une semaine avant utilisation.

III — MÉTHODE DE COMPARAISON UTILISÉE POUR LA DÉTERMINATION DU PHOSPHORE TOTAL (O.I.V., 1978)

On évapore presque complètement les échantillons par chauffage au bain marie. On ajoute de l'acide nitrique concentré et on chauffe la solution sur une plaque chauffante pendant une heure. On réalise l'incinération dans un four à 650° C; le résidu étant dissout dans de l'acide chlorydrique 3M. Cette solution est transférée dans une fiole jaugée de 100 ml; on y ajoute la solution de vanadomolybdate d'ammonium pour la formation du composé coloré et on complète le volume avec de l'eau. On mesure l'absorbance à 400 nm et on calcule la concentration à partir d'une courbe d'étalonnage.

IV — MONTAGES FIA

Pour la détermination du phosphore total et inorganique, on utilise le montage FIA présenté sur la figure 1 avec les alternatives indiquées a) et b) pour chacun des paramètres.

Pour la propulsion des solutions, on a utilisé des pompes péristaltiques de marque Gilson, modèle Minipuls 2 et des tubes d'impulsion de la même marque.

L'introduction des échantillons ou des étalons dans le flux de transporteur a été effectuée avec une vanne de basse pression à trois voies de la marque Rheodyne Type 50. Le tubage d'origine qui fixe le volume minimum de solution à intercaler ayant été altéré, la vanne a été modifiée et remplacée par un tube de téflon de 0,5 mm de diamètre interne et d'environ 3,5 cm de longueur. Pour évaluer le volume de solution qui est injecté dans le montage en utilisant la vanne modifiée, on a effectué consécutivement 25 injections d'une solution étalon de HNO_3 0,100 M dans un flux d'eau. La solution recueillie a été ensuite titrée potentiométriquement en utilisant une électrode combinée sensible au proton, avec une solution de NaOH 0,0312 M analysée anté-

rieurement. La moyenne des volumes obtenus pour les essais a permis de calculer le nombre de moles de cation H^+ introduits par chaque injection et, connaissant la concentration de la solution étalon de HNO_3, on a pu obtenir le volume intercalé, qui a été de 15 μl.

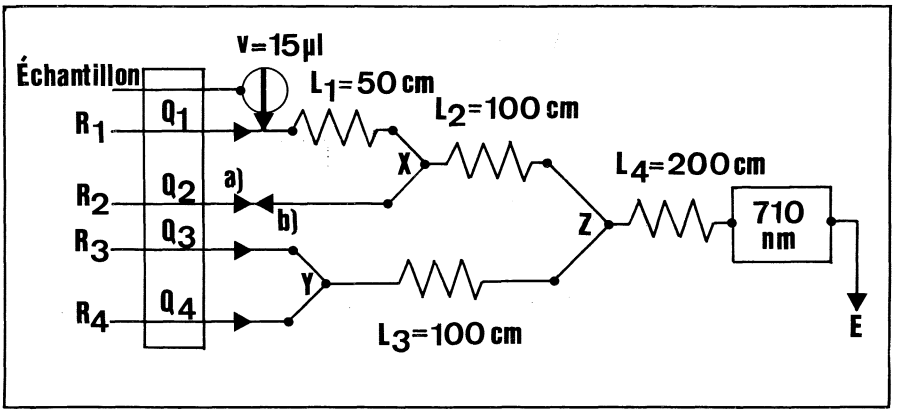


Fig. 1. — Montage FIA utilisé pour la détermination du phosphore total (variable a) et inorganique (variable b) dans les vins.

Qi : flux en ml/min ; Ri : réactifs ; v : volume d'injection ;
P : pompe péristaltique ; E : égout ;
a) $Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = 0{,}28$
$R_1 = R_2 = H_2O$; R_3 : solution de molybdate d'ammonium
R_4 : solution de chlorure d'étain (II).
b) $Q_1 = 1{,}6$; $Q_2 = 1{,}3$; $Q_3 = Q_4 = 0{,}90$
$R_1 = H_2O$; R_2 : solution enlevée en X
R_3 : solution de molybdate d'ammonium
R_4 : solution de chlorure d'étain (II)

Pour la construction des montages, on a utilisé des tubes de Téflon de 0,5 mm de diamètre interne de la marque Omnifit ainsi que des embouts et des coupleurs de la même marque. Lorsqu'en certains points du montage il était nécessaire d'augmenter la dispersion radiale, les tubes ont été enroulés hélicoïdalement autour d'une baguette en verre de 3 mm de diamètre environ.

Aux points de confluence et de séparation des flux, on a utilisé des jonctions construites en perspex (ALEGRET et *al.*, 1987).

Les mesures effectuées avec les systèmes FIA ont été réalisées à la longueur d'onde de 710 nm, correspondant au minimum de transmission du composé coloré.

On a utilisé comme paramètre analytique la hauteur de pic, en ayant préalablement calibré l'ensemble spectrophotométre-enregistreur pour des variations de 100 à 0 % de transmission.

Après plus ou moins deux heures de fonctionnement (ce qui correspond à 240 déterminations du phosphore total et 120 déterminations du phosphore inorganique), on conseille de faire circuler dans le montage une solution 1M de NH_4Cl et 1M de NH_3

pendant à peu près cinq minutes, pour décrocher le complexe de bleu de molybdène fixé sur les parois des tubes et de la cuve. Si cette précaution n'est pas prise, on doit considérer dans les mesures de hauteur du pic, la dérive par rapport à la ligne de base.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Lors de l'établissement des montages FIA pour l'automatisation de la détermination du phosphore total et inorganique, les échantillons ont été dilués pour que leur concentration soit comprise dans la zone de dépendance linéaire entre absorbance et concentration.

La concentration de phosphate dans la solution destinée à la détermination du phosphore total pourrait être préalablement ajustée en diluant convenablement la solution obtenue à partir de la récupération des cendres, sans pour autant réaliser des manipulations préalables supplémentaires. Pour la détermination du phosphore inorganique, aucun traitement préalable n'est exigé; les dilutions sont donc réalisées à l'intérieur du montage. Outre l'exigence d'adapter la concentration en phosphate en fonction des caractéristiques du système de détection, la dilution est également nécessaire pour diminuer l'influence de la composition des solutions injectées sur le signal analytique, notamment la concentration élevée en HCl résultant de la récupération des cendres (phosphore total) et l'absorption intrinsèque des échantillons de vin (phosphore inorganique).

I — DÉTERMINATION DU PHOSPHORE TOTAL

a) Développement et optimisation du montage FIA

Afin d'automatiser la détermination colorimétrique pour la détermination du phosphore total, on a utilisé un montage avec 4 canaux, variable a), présenté dans la figure 1.

La solution (15 μl) obtenue par récupération des cendres est intercalée dans le flux de transporteur (H_2O) au niveau de la vanne d'injection. Pour diminuer les effets de la concentration élevée en HCl (0,03 M), l'échantillon est dilué au point X par le flux de H_2O traversant Q_2. On ajoute ensuite les réactifs (solution de molybdate d'ammonium et de chlorure d'étain) à la confluence Z pour produire la réaction colorimétrique à l'intérieur du réacteur L_4 jusqu'à l'arrivée à la cuve de circulation. La préparation des réactifs de développement de couleur, ajoutés à la confluence Z est effectuée à l'intérieur du montage par mélange à la confluence Y et dans le réacteur L_3 des solutions passant par Q_3 et Q_4.

Le choix du volume d'injection a été essentiellement choisi en fonction de la composition des solutions qu'on veut analyser et en considérant que pour la détermination du phosphore total les échantillons doivent être inévitablement incinérés et que le résidu est solubilisé avec une solution assez concentrée en HCl (3M).

En tenant compte de la dilution faite dans l'eau, on a la concentration finale en HCl et en phosphate qui est introduite dans le montage.

On a choisi une dilution élevée (5 ml de vin dans 500 ml de volume final) d'une part pour réduire la concentration de HCl vue la dépendance de la réaction colorimétrique en fonction du pH (KARLBERG et PACEY, 1989) et d'autre part pour que la concentration en phosphate au début du montage n'implique pas de fortes dilutions dans le circuit.

Les variations possibles dans la concentration en HCl de la solution provenant de l'incinération (concentration ne dépassant pas 0,03 M après dilution) ne sont pas suffisantes pour affecter le signal analytique. En effet, des solutions de 10 mg de phosphate par litre d'acide chlorydrique 0,03 M intercalées dans le montage fournissent un signal analytique de même amplitude. Ces résultats permettent encore de conclure qu'on peut utiliser des étalons aqueux pour l'établissement de la courbe d'étalonnage.

La longueur des tubes utilisés après chaque point de confluence a été choisie de façon à avoir un mélange correct entre les deux fluides convergents, essentiellement quand ceux-ci présentaient une composition assez différente.

La longueur du tube L_1 est telle qu'elle permet la dispersion de l'échantillon intercalé par le système d'injection dans le flux de H_2O. Cet élargissement du segment d'échantillon est nécessaire pour diminuer les conséquences d'éventuelles irrégularités dans les canaux intrinsèques des pompes péristaltiques, qui se feraient sentir significativement à la confluence X.

Au point X, on ajoute de l'eau à l'échantillon à travers le canal Q_2 et un mélange s'effectue le long de L_2 (100 cm). Dans cette zone du montage il y a donc une dilution de l'échantillon et la réduction de l'influence de la composition des solutions injectées, notamment de la concentration en HCl.

Après la confluence Z où la solution colorée de développement ayant une concentration élevée en H_2SO_4 (à peu près 0,58 M) est ajoutée, il était nécessaire d'utiliser un tube (L_4) relativement long (200 cm) et enroulé hélicoïdalement. En effet, l'arrivée au détecteur d'un transporteur peu homogène entraînait l'oscillation du signal analytique affectant donc la qualité des déterminations. La forme hélicoïdale de réacteur L_4 en alternative avec un même tube non enroulé, augmente le mélange entre l'échantillon et le transporteur dans le sens radial, entraînant une diminution de l'amplitude de variation de la ligne de base de 0,006 pour 0,003 unités d'absorbance. De plus, on obtient une diminution de la dispersion axiale, ce qui contribue à l'augmentation de la sensibilité de la détermination.

La préparation finale de la solution servant au développement de la couleur est réalisée à l'intérieur du montage, en mélangeant une solution de molybdate d'ammonium (R_3) et de chlorure d'étain (R_4) dans la confluence Y et au long du tube L_3 enroulé hélicoïdalement. Ce processus s'est montré suffisant pour qu'on effectue un mélange convenable des réactifs.

Les canaux (Q_1 à Q_4) ont été sélectionnés de façon à obtenir un temps de maintien de l'échantillon à l'intérieur du montage suffisant pour un degré d'avancement de la réaction de développement de couleur qui permette d'obtenir la sensibilité et la limite de détection requises pour les concentrations prévisibles des échantillons de vins. Lorsque les conditions citées ont provoqué une sensibilité acceptable pour le dosage, on a jugé inutile d'augmenter la vitesse de la réaction colorimétrique par chauffage du réacteur L_4, comme il a été référé pour l'analyse d'eau par FIA (KARLBERG et PACEY, 1989).

Après avoir établi le montage, on a fait l'évaluation de ses caractéristiques en introduisant dans le système des solutions pures d'un colorant et des solutions d'anion phosphate.

L'introduction d'un colorant avec de l'eau se dispersant dans tous les canaux, a permis d'évaluer quelques caractéristiques du système en l'absence de réaction à l'intérieur.

On a obtenu une valeur de 23,3 pour le cœfficient de dispersion (RUZICKA et HANSEN, 1988) et de 13 s pour le temps d'apparition, défini comme l'intervalle de temps qui s'écoule entre l'injection de la solution et l'apparition du signal analytique.

En utilisant des solutions d'anion phosphate, on a effectué le tracé de la courbe d'étalonnage. Celui-ci est linéaire jusqu'au moins 10 mg par litre, présentant une ordonnée à l'origine de 0,004 unités d'abondance et une variation de $9,8 \times 10^{-3}$ unités d'absorbance par unité de concentration (mg par litre). On a également déterminé la limite de détection (0,2 mg par litre), calculée comme la concentration correspondant à trois fois l'écartement-type du bruit de fond (ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987). Les essais réalisés pour établir la courbe d'étalonnage ont démontré la possibilité d'obtenir, avec ce montage, une cadence d'analyses d'à peu près 120 déterminations à l'heure.

b) Essais sur les vins

Pour évaluer la qualité des résultats obtenus sur les vins (tableau I), on a effectué la détermination par FIA (Cf) sur 11 échantillons de plusieurs types de vins portugais (Porto, vins de table blancs ou rouges) et on les a comparé avec ceux de l'O.I.V. (1978) (Cr). On a établi le rapport $Cf = C° + SCr$ et on trouve $S = 1,01$ et $C° = -2,1$ mg par litre. Le cœfficient de variation est de 0,9990, ce qui rend évident l'accord entre les résultats obtenus par les deux méthodologies. Plus concrètement, considérant les valeurs limites de concentration en phosphate communément présent dans les vins (RIBÉREAU-GAYON et *al.*, 1982), on obtient un écart relatif de 1,6 % pour une concentration de 50 mg par litre et un écart de 0,80 % pour une concentration de 900 mg par litre.

Dans l'évaluation de la répétabilité des résultats fournis par le système FIA, on a effectué 10 déterminations répétées de deux échantillons de vins (Porto, vin de table "vert" rouge). Les coefficients de variation obtenus sont de 0,57 % (441 mg par litre) et 2,0 % (314 mg par litre) respectivement.

TABLEAU I

Comparaison entre les résultats obtenus par la méthodologie FIA et par la méthode rapide d'essai de l'O.I.V. (1978) pour la détermination du phosphore total dans les vins[1].

TYPE DE VIN	MÉTHODE		Écart (%)
	FIA	O.I.V.	
Vin blanc	420	425	– 1,18
Vin blanc	288	283	+ 1,75
Vin blanc	192	196	– 2,06
Vin blanc	250	250	0,00
Vin blanc	279	282	– 1,07
Vin blanc (vino verde)	272	277	– 1,82
Vin blanc (vino verde)	208	204	+ 1,94
Porto blanc	333	336	– 0,897
Porto blanc	382	382	0,00
Porto rouge	207	209	– 0,962
Porto rouge	234	233	+ 0,428

[1] Valeurs exprimées en mg d'anion phosphate par litre.

II — DÉTERMINATION DU PHOSPHORE INORGANIQUE

Le montage utilisé pour la détermination de ce paramètre a été essentiellement le même que celui utilisé pour la détermination du phosphore total. On ne change que le sens du flux Q_2 qui, au lieu d'introduire de l'eau dans le système, la retirait de la solution à partir de la confluence X. Le point X devenait donc une division de flux.

Lorsque la grande dilution qui se passe à l'intérieur du montage fait que la concentration du complexe coloré dans le segment d'échantillon atteignant le détecteur présente une valeur correspondant à l'intervalle de réponse linéaire et que de plus la contribution de l'absorption intrinsèque des échantillons de vins n'est pas significative, les échantillons peuvent alors être introduits directement dans le montage.

Dans le partage de flux X, l'échantillon est divisé; une partie se dirige vers l'égoût (par Q_2) et le reste suit le parcours le long du montage. La diminution de la longueur du segment d'échantillon qui arrive dans le partage de flux facilite sa dilution postérieure et diminue la largeur du signal; ceci contribue à l'obtention d'une bonne cadence d'analyse. Ce procédé se révèle assez efficace quand on veut réaliser des dilutions élevées et est préférable à la méthode qui consiste en l'utilisation de tubes de grandes longueurs ou au recours à plusieurs confluences. Cette dernière méthode produit un élargissement excessif de la largeur du signal analytique et, par conséquent, une diminution significative de la cadence d'analyse.

Nous avons déjà exploité le recours à un montage incorporant une division de flux dans des travaux précédents, en particulier dans la détermination par FIA des espèces

métalliques présentes dans le vin et dans les fluides biologiques (ARAÚJO et LIMA, 1989).

Après le partage de flux en X, le tronçon d'échantillon maintenant de longueur plus réduite, est dilué au long de L_2; il se dirige alors vers la confluence Z où on lui donne les réactifs mélangés préalablement comme il a été décrit pour la détermination du phosphore total.

Ce montage a été évalué de façon identique à celle rapportée précédemment pour la détermination du phosphore total.

Dans le tracé des courbes d'étalonnage (figure 2), on a obtenu une variation linéaire entre l'absorbance et la concentration entre 9 (limite de détection) et 1000 mg par litre, embrassant donc toutes les concentrations de phosphate communément présentes dans les vins (OUGH et AMERINE, 1988; RIBÉREAU-GAYON et *al.*, 1982). L'ordonnée à l'origine est de 0,001 unité d'absorbance et on a $5{,}93 \times 10^{-4}$ unités d'absorbance par unité de concentration (mg par litre); la cadence d'analyses est d'environ 60 déterminations à l'heure.

La valeur du cœfficient de dispersion (RUZICKA et HANSEN, 1988) pour le montage a été de 160, le temps d'apparition de 35 s.

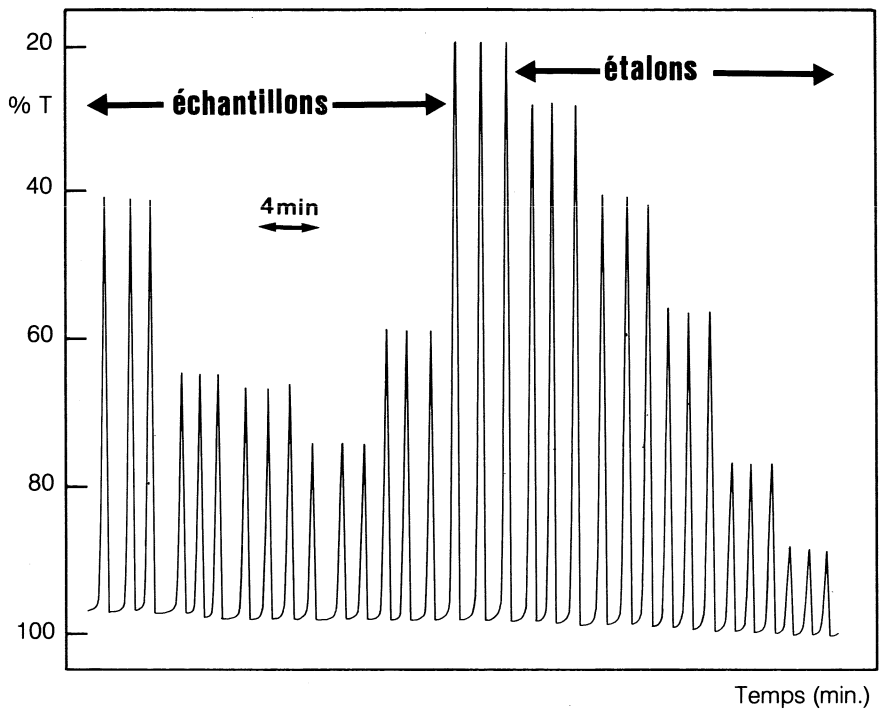


Fig. 2. — Enregistrement FIA pour la détermination du phosphore inorganique dans les vins, correspondant à 3 injections d'une suite d'étalons et d'échantillons.

Essais sur les vins :

Ne disposant pas de méthode officielle pour comparer, l'évaluation des résultats obtenus par cette méthodologie a été effectuée en faisant des essais de récupération sur les mêmes types de vins portugais utilisés pour la détermination du phosphore total (Tableau II).

TABLEAU II

Résultats des essais de récupération effectués pour la détermination du phosphore inorganique dans les vins par FIA[1].

Type de vin	Concentration trouvée	% Récupération (Addition de 100 mg/l)
Vin blanc	367	100
Vin blanc	201	101
Vin rouge	258	99,5
Vin rouge	439	98,5
Vin blanc (vino verde)	168	99,0
Porto blanc	317	103
Porto blanc	319	100
Porto rouge	372	101
Porto rouge	372	99,0
Porto rouge	304	101

[1] Valeurs exprimées en mg d'anion phosphate par litre.

Dans les dix cas étudiés, les rapports de récupération obtenus sont contenus dans l'intervalle de 98,5 à 103 % (exprimé en concentration de phosphate), ce qui traduit l'inexistence d'interférences significatives.

Pour évaluer la répétabilité des résultats obtenus, on a répété l'injection (10 fois) de deux échantillons de vins; Porto et vin blanc mûr. Les coefficients de variation obtenus sont de 0,94 % (358 mg par litre) et 1,0 % (297 mg par litre) respectivement.

CONCLUSIONS

En ce qui concerne la réalisation de la réaction colorimétrique, le système développé pour la détermination du phosphore total établit une bonne alternative à la méthode rapide d'essai de l'O.I.V. Il présente des résultats comparables avec une cadence d'analyses élevée (120 déterminations par heure).

De plus, la méthodologie FIA présente l'avantage que les déterminations peuvent être faites dans des temps rigoureusement contrôlés et sont reproductibles. Avec la méthode rapide d'essai de l'O.I.V., il faut effectuer la préparation des solutions et les mesures d'absorption dans un espace de temps relativement court à cause de l'altération de l'intensité de couleur des solutions.

En ce qui concerne la détermination du phosphore inorganique, nous pensons que le système développé constitue un procédé efficace et rapide, essentiellement parce que les échantillons de vin peuvent être introduits dans le système sans aucun traitement préalable. Dans ce cas, il faut mettre en valeur l'utilité du recours à un montage avec un partage de flux qui permet une dilution élevée et maintient la cadence d'analyse à un niveau élevé.

A notre connaissance, ce travail décrit le premier système de flux continu pour la détermination des phosphates présents dans le vin en utilisant l'analyse par injection dans un flux ou l'analyse par flux segmenté.

L'application de ces systèmes dans des laboratoires où ces déterminations sont faites fréquemment est économique et accessible; on utilise un équipement à bas prix et il n'est pas nécessaire d'avoir des opérateurs spécialisés. De plus, le montage n'a besoin que de petites modifications (inversion du sens d'un des flux) quand on désire changer la détermination du phosphore total pour celle du phosphore inorganique.

Remerciements

Ce travail a été financé par l'OTAN dans le projet SFS-PO-FOOD-CHEM, PO-PORTO FOOD, SP B

Manuscrit reçu le 2 juillet 1990; accepté pour publication le 13 août 1990.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALEGRET S., ALONSO J., BARTROLI J., MACHADO A.A.S.C., LIMA J.L.F.C. et PAULIS J.M., 1987. Construction of equipment for potentiometric determinations in flow injection analysis. *Quim. Anal.*, **6,** 278-292.

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1987. Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. *Analyst.*, **112,** 199-204.

ARAÚJO A.N. et LIMA J.L.F.C., 1989. Flow injection analysis of cationic species in serum and urine. *J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.*, **3,** 97-101.

BOUVIER J.C. et CURVELO-GARCIA A.S., 1988. A análise automática em Enologia. *Enologia,* N° 12, 27-43.

KARLBERG B. et PACEY G.E., 1989. *Flow injection Analysis-A Practical Guide.* Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.

LIMA J.L.F.C. et RANGEL A.O.S.S., 1989. Chloride pseudo-titration in wines by FIA with a Ag_2S/Ag tubular electrode as detector. *J. Food Comp. Anal.*, **2,** 356-363.

LONVAUD-FUNEL A., DONÈCHE B. et BLEUZE D., 1980. Automatisation en flux continu du dosage enzymatique de l'acide malique des vins. *Connaissance Vigne Vin,* **14,** 207-217.

OUGH C.S. et AMERINE M.A., 1988. *Methods for Analysis of Musts and Wines.* John Wiley & Sons Inc., New-York.

RECUEIL DES MÉTHODES INTERNATIONALES D'ANALYSES DES VINS, 1978. *O.I.V.,* 188-189.

RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E., SUDRAUD P. et RIBÉREAU-GAYON P., 1982. *Sciences et Techniques du vin, tome I.* Bordas, Paris.

RUZICKA J. et HANSEN E.H., 1988. *Flow Injection Analysis.* John Wiley & Sons Inc., New-York.

SKEGGS L.T., 1957. An automated method for colorimetric analysis. *Am. J. Clin. Pathol.,* **28,** 311-322.