Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1990, **24,** N° 4, 167-176.
Connaissance de la Vigne et du Vin.

DÉTERMINATIONS SIMULTANÉES DANS LES VINS DE CALCIUM ET POTASSIUM, MAGNÉSIUM ET SODIUM, POTASSIUM ET SODIUM, PAR UTILISATION DE LA TECHNIQUE D'INJECTION DANS UN FLUX ET D'UNE UNITÉ DE DIALYSE.

J.L.F.C. LIMA*, A.O.S.S. RANGEL** et M.M. ROQUE DA SILVA*

* Département de chimie-physique, Faculté de Pharmacie de Porto,
R. Anìbal Cunha 164, 4000 Porto (Portugal).
Toute correspondance doit être adressée à cette adresse et à J.L.F.C. LIMA.
** École Supérieure de Biotechnologie, Université Catholique Portugaise,
R. Dr Antònio Bernardino de Almeida, 4200 Porto (Portugal).

Résumé : *L'utilisation d'une unité de dialyse dans un système d'analyse par injection dans un flux (FIA) est décrite comme procédé de séparation entre deux flux des composés d'un échantillon. La détermination simultanée de deux espèces présentes dans une même solution injectée peut ainsi être réalisée en acheminant, après un traitement convenable, chacun des segments résultants vers deux détecteurs différents. Les déterminations simultanées des paires potassium / sodium, magnesium / sodium et calcium / potassium ont pu être effectuées. Les résultats des déterminations effectuées par FIA sont en accord avec ceux fournis par les méthodes de référence avec une cadence d'analyse de 240 déterminations par heure (120 pour chaque cation).*

INTRODUCTION

La possibilité d'utiliser l'analyse par injection dans un flux (FIA) pour l'automatisation de l'analyse des composés présents dans les vins a été mis en évidence dans la détermination des chlorures par titrage potentiométrique (LIMA et RANGEL, 1989), dans la détermination spectrophotométrique de phosphates (LIMA et RANGEL, 1990a) et dans la détermination d'espèces métalliques par spectrométrie d'absorption atomique et d'émission de flamme (LIMA et RANGEL, 1990b). Dans ces travaux, il a pu être mis en évidence l'avantage d'utiliser des systèmes FIA comme procédé de préparation et d'introduction de l'échantillon dans le détecteur, permettant d'obtenir de hautes cadences d'analyses et de minimiser les limitations intrinsèques des systèmes de détection. Le procédé de préparation de l'échantillon, influant sur les caractéristiques du système de détection, peut engager la construction de systèmes FIA pouvant réaliser de grandes dilutions, dès lors que les concentrations des espèces à déterminer sont très supérieures à l'intervalle d'applicabilité de la méthode. La mise en œuvre de montages à haute capacité de dilution peut être réalisée en utilisant des divisions de flux et de surpression sur les nébuliseurs des spectromètres d'absorption ato-

mique et d'émission de flamme. Une autre façon de réaliser de grandes dilutions en ligne consiste à incorporer une unité de dialyse dans le système, et ce, grâce au bas rendement de cette opération. La dilution augmentée par l'utilisation de l'extension du passage des espèces du canal donnant au canal acceptant est conditionnée par le transport à travers la membrane, qui, étant en petite extension, réduit significativement la concentration des espèces dans le flux acceptant. De plus, l'opération de dialyse permet la division du segment d'échantillon entre deux flux et rend possible deux déterminations analytiques différentes. On a étudié la faisabilité de conjuguer les deux procédés mentionnés précédemment pour de grandes dilutions, en réalisant deux déterminations simultanées sur la même solution injectée et en utilisant deux détecteurs différents; un spectrophotomètre d'absorption atomique et un photomètre d'émission de flamme pour les déterminations des paires magnésium / sodium, calcium / potassium et deux photomètres d'émissions de flamme pour la détermination de la paire sodium / potassium.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

I — INSTRUMENTATION

Les déterminations par FIA ont été effectuées dans un spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Pye Unicam modèle SP9 et dans les photomètres de flamme de marque Corning-EEL et Jencons modèle PFP 7 auxquels a été couplé un enregistreur à double canal de marque Philips modèle PM 8252A. Les déterminations de calcium et de magnésium ont été réalisées par les méthodes de références, dans un spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Perkin Elmer modèle 1100 B et celles de sodium et potassium dans le photomètre de flamme Jencons modèle PFP 7, utilisé dans les déterminations automatiques.

II — RÉACTIFS ET SOLUTIONS

Les solutions étalon de calcium, magnésium et sodium, utilisées pour le tracé des courbes d'étalonnage, ont été préparées par dilution de solutions étalon de 1 g par litre, de marque BDH Chemicals.

Les solutions étalon de potassium sont préparées à partir de chlorure de potassium sous forme solide et préalablement séché. Dans la plupart des cas, les solutions étalon introduites dans les systèmes contenaient les deux espèces servant à calibrer le système. Les solutions de cation lanthane (III) ont été préparées à partir de La_2O_3 solide présentant une concentration finale de 5 g par litre en cation lanthane (III) et 0,13 M en HCl. L'eau utilisée était désionisée, d'une conductibilité spécifique inférieure à 0,1 μS/cm et les réactifs employés étaient de qualité analytique.

III — MONTAGE FIA

Dans la construction des montages (figure 1), on utilise des pompes péristaltiques Gilson Modèle Minipuls 2 pour la propulsion des solutions et des tubes d'impulsion de la même marque. L'injection des solutions est effectuée grâce à une vanne d'injection

Rheodyne type 50. La liaison entre les différents composants des montages est réalisée par des tubes de téflon de 0,8 mm de diamètre interne de marque Omnifit, des embouts et des coupleurs Gilson. Tous les points de confluence et de séparation de flux sont construits en perspex (ALEGRET et *al.*, 1987).

Unités de dialyse

Deux unités de dialyse en perspex, construites dans notre laboratoire et identiques à celles référencées par VALCARCEL et LUQUE DE CASTRO (1988), ont été utilisées. Elles présentent des surfaces disponibles convenables pour réaliser la dialyse et permettre des trajectoires de flux différentes. Les deux unités de dialyse utilisées étaient construites en deux parties, avec des filets aux extrémités, de façon à accepter les bornes des tubes de flux. L'unité D1 possède dans chaque partie, des creux d'une largeur de 2 mm, d'une profondeur de 0,5 mm et d'une longeur rectiligne de 3,5 cm. L'unité D2 possède deux creux dont les largeurs et les profondeurs sont égales à celles de D1 mais le parcours du fluide est en chicane et la longueur totale est de 14 cm. Il a été vérifié que, pour l'obtention d'une bonne reproductibilité, les membranes utilisées (Tecator réf. 5588 0002), devaient être conditionnées dans de l'eau désionisée pendant au moins une heure avant la première utilisation.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'incorporation d'une unité de dialyse dans un système FIA a permis de satisfaire à deux objectifs : d'une part, d'obtenir une dilution de l'échantillon et d'autre part, de réussir à séparer le contenu de l'échantillon injecté en deux parties, qui seront acheminées vers deux détecteurs différents, permettant une détermination biparamétrique simultanée. Le rendement relativement faible de l'opération de dialyse confirme qu'une partie de l'échantillon dialysé et transporté par le flux acceptant, reste dans des niveaux de concentration se situant dans la réponse linéaire des détecteurs. La partie non dialysée de l'échantillon, restant dans le flux donnant, qui n'a subit que de faibles variations de concentration après injection, est soumise à un traitement ultérieur en utilisant les confluences et les divisions de flux et de surpression sur les nébuliseurs des spectrophotomètres d'absorption atomique et d'émission de flamme.

I — DÉVELOPPEMENT ET OPTIMISATION DES MONTAGES FIA

Dans le montage développé, le segment d'échantillon est soumis à deux étapes différentes de dilution qui correspondent aux procédés de dialyse et de séparation de flux étudiés séparément. Les conditions opératoires du procédé de dialyse ont été étudiées afin d'ajuster les concentrations des espèces à déterminer dans le dialysé par le photomètre de flamme, (sodium et potassium) et, en même temps, pour être sûr que le procédé de dialyse est bien indépendant de la composition des échantillons, c'est-à-dire, à obtenir un comportement identique entre les solutions étalons et les échantillons. Cette étude a été réalisée en fixant le volume d'injection à 100 μl, valeur limitée par les grandes dilutions réalisées sur la partie non dialysée de l'échantillon. Cepen-

dant, si le procédé de dialyse avait été étudié séparément, il aurait été préférable d'utiliser des volumes d'injection plus élevés, en particulier pour la détermination du cation sodium. Deux dialyseurs présentant des surfaces de dialyse différentes ont été utilisés pour les déterminations de potassium et de sodium. Dans les mêmes conditions expérimentales, on obtient un plus grand rendement lors de la dialyse de l'ion potassium grâce au gradient de concentration élevé qui existe entre les flux donnant et acceptant.

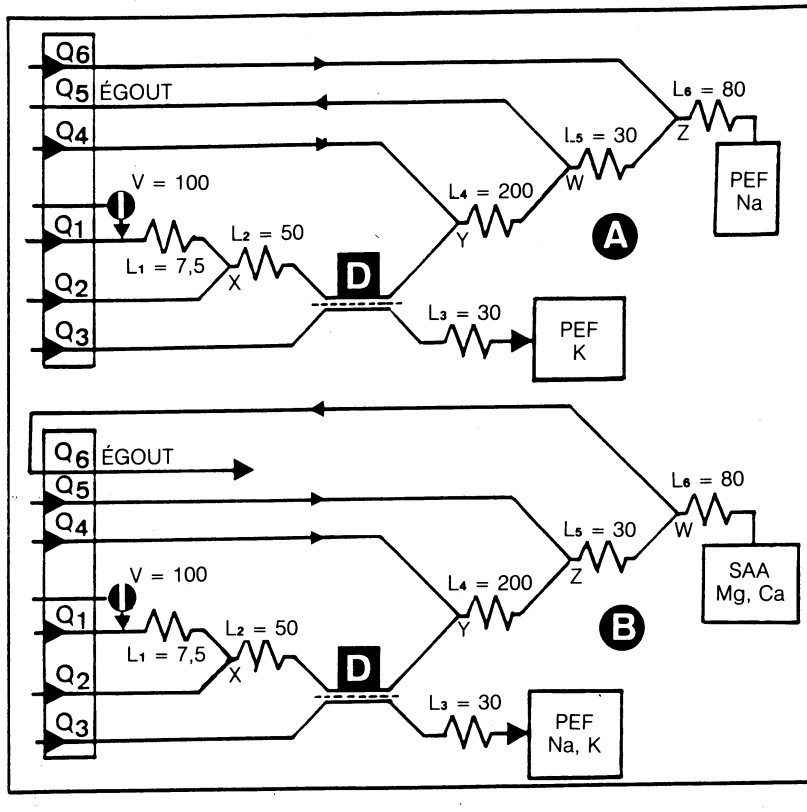


Fig. 1. — Montage FIA utilisé pour la détermination biparamétrique simultanée de potassium/sodium (A), de sodium/magnesium (B) et de potassiium/calcium (B) dans les vins.

V : volume d'injection en μl.
Li : longueur du tubage.
Qi : débits en ml/min.
D : unité de dialyse.
PEF : photomètre d'émission de flamme.
SAA : spectrophotomètre d'absorption atomique.

Potassium/sodium : D = D_1; Q_1, (H_2O) = Q_2 (HCl 0,2 M) = 2,7; Q_3 (H_2O) = 5,2; Q_4 (H_2O) = Q_6 (H_2O) = 7,2; Q_5 = 9,9.
Sodium/magnesium : D = D_2; Q_1, (H_2O) = Q_2 (HCl 0,2 M) = 1,4; Q_3 (HCl 0,01 M) = 4,2; Q_4 (H_2O) = Q_5 (H_2O) = 7,2; Q_6 = 9,9.
Potassium/calcium : D = D_1; Q_1, (H_2O) = Q_2 (HCl 0,2 M) = 2,7; Q_3 (H_2O) = 5,2; Q_4 (H_2O) = Q_5 (La^{3+}) = 7,2;, Q_6 = 9,9.

Ce fait provient directement de la nature des échantillons : ceux-ci possèdent des teneurs moyennes en sodium de 70 mg par litre, tandis que pour le potassium, cette valeur est d'environ 800 mg par litre. Ainsi, pour la détermination du potassium, où les débit utilisés dans les deux canaux sont sensiblement égaux et d'une valeur approchée au débit d'aspiration du nébuliseur du système de détection, on a utilisé le dialy-

seur D_1, qui présentait une surface de dialyse 4 fois inférieure au dialyseur D_2 utilisé pour le montage destiné à la détermination de sodium. Pour obtenir un rendement de dialyse encore plus important dans cette dernière détermination, on a choisi d'utiliser dans les canaux donnant et acceptant des débits inférieurs à ceux utilisés pour la détermination de potassium (permettant ainsi un temps de contact plus long de l'échantillon avec la membrane) et d'utiliser HCl 0,01 M comme solution acceptante, dont on a pu vérifier qu'il favorisait le passage du sodium par le canal acceptant, probablement grâce à la grande mobilité de l'ion H^+ qui favorise le transport et l'échange de charges entre les deux flux. En comparant l'opération de dialyse pour les solutions étalons et les échantillons, on a vérifié que l'addition de HCl 0,2 M dans des solutions injectées avant l'opération de dialyse rendait ce procédé indépendant de la composition des matrices qui, dans les cas analysés, étaient assez différentes quant à leur teneurs en alcool et en sucres.

Dans le montage utilisé pour la détermination du sodium et du potassium (figure 1A) où deux photomètres de flamme servant de détecteurs de bout de ligne ont été utilisés, l'échantillon injecté est additionné de HCl et est dirigé vers le dialyseur D_1. La portion qui se diffuse par le canal acceptant, est dirigée vers un photomètre de flamme où la détermination du potassium est effectuée. La portion qui reste dans le canal donnant va vers l'autre photomètre de flamme où l'on effectue la détermination de la concentration de sodium. Celle-ci est la résultante de deux confluences (y et z), d'une division de flux (w) et d'un débit d'entrée dans le nébuliseur qui est supérieur à la valeur recommandée par les caractéristiques de fonctionnement du détecteur. Pour la détermination simultanée de sodium et de magnésium (figure 1B), on a utilisé un montage avec le dialyseur D_2, qui présente une plus grande surface de dialyse. La portion de l'échantillon non dialysé est dirigée vers le spectromètre d'absorption atomique. Elle est diluée au niveau des confluences y et z et est séparée dans la division de flux w. De plus, le brûleur a été tourné de façon à réduire la sensibilité maximale de 10 fois environ. Pour effectuer la détermination simultanée de potassium et de calcium, nous avons également utilisé le montage schématisé dans la figure 1B, mais en utilisant le dialyseur D_1, après que le potassium ait été déterminé dans le canal acceptant. La portion non dialysée a été diluée au niveau des confluences y et z. Elle est additionnée au niveau de Q5 de la solution de lanthane (III) pour éliminer des interférences chimiques selon les recommandations de la méthode de référence (OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN, 1986), puis elle est séparée dans la division de flux w. En utilisant les montages décrits précédemment, des cadences d'analyses de 240 déterminations par heure (120 par chaque cation) ont ainsi pu être obtenues.

II — ESSAIS SUR LES VINS

Dans toutes les déterminations par analyse par injection dans un flux (FIA), les échantillons ont été intercalés sans aucun traitement préalable. Pour évaluer la qualité des résultats obtenus avec les montages FIA, nous avons réalisé des déterminations par FIA (Cf) et par les méthodes de référence (Cr) sur 20 échantillons de vins portugais, (Porto, vin de table, "vert" et "mûr", blanc et rouge) présentant entre eux des

TABLEAU I

Résultats des déterminations biparamétriques des cations calcium-potassium, magnésium-sodium et potassium-sodium, dans 20 échantillons de vin par la technique d'injection dans un flux (FIA) et par la méthode de référence (MR). Les résultats sont exprimés en mg par litre.

Ca^{2+}/K^+						Mg^{2+}/Na^+						K^+/Na^+					
Ca^{2+}			K^+			Mg^{2+}			Na^+			K^+			Na^+		
FIA	**MR**	**VR(1)**	**FIA**	**MR**	**VR(1)**	**FIA**	**MR**	**VR(1)**	**FIA**	**MR**	**VR(1)**	**FIA**	**MR**	**VR(1)**	**FIA**	**MR**	**VR(1)**
60,9	60,9	0	892	890	+0,22	134	138	−2,9	32,1	31,0	+3,5	887	888	−0,11	31,0	31,0	0
70,6	72,4	−2,5	977	998	−2,1	101	100	+1,0	29,4	29,4	0	1062	1080	−1,7	165	163	+1,2
84,6	83,3	+1,6	540	533	+1,3	123	126	−2,4	34,6	34,3	+0,58	909	908	+0,11	135	135	0
88,6	89,8	−1,3	550	552	−0,36	91,9	92,3	−0,43	127	124	+2,4	915	916	−0,11	192	193	−0,52
88,7	88,1	+0,68	941	948	−0,74	103	104	−0,96	301	301	−0,66	563	557	+1,1	31,4	32,0	−1,9
98,0	98,0	0	1000	997	+0,30	94,9	104	−8,8	166	163	+1,8	556	561	−0,89	26,6	27,4	−2,9
105	104	+0,96	556	561	−0,89	74,4	74,9	−0,67	198	193	+2,6	533	533	0	14,9	14,2	+4,9
94,5	94,3	+0,21	892	881	+1,2	86,6	84,2	+2,9	134	135	−0,74	720	725	−0,69	14,1	14,3	−1,4
88,6	88,3	+0,34	891	880	+1,3	129	130	−0,77	13,5	13,7	−1,5	1048	1038	+0,96	35,1	34,6	+1,4
62,4	63,6	−1,9	871	879	−0,91	79,0	78,4	+0,77	27,1	27,7	−2,2	557	556	+0,18	25,4	26,0	−2,3
74,4	75,0	−0,80	556	556	0	122	121	+0,83	32,5	32,3	+0,62	888	868	+2,3	29,2	30,0	−2,7
62,2	63,0	−1,3	906	906	0	138	140	−1,4	46,9	45,0	+4,2	977	990	−1,3	42,5	42,1	+0,95
55,2	55,9	−1,3	1025	1022	+0,29	125	122	+2,5	16,1	16,2	−0,62	1024	1011	+1,3	12,8	13,7	−6,6
85,0	84,5	+0,59	1069	1072	−0,28	64,6	65,2	−0,92	24,1	23,4	+3,0	888	896	−0,89	24,9	26,1	−4,6
99,3	97,9	+1,4	727	725	+0,28	74,4	75,3	−1,2	27,7	27,4	+1,1	943	948	−0,53	22,5	23,2	−3,0
79,7	79,9	−0,25	1447	1445	+0,14	78,1	80,4	−2,9	15,0	16,2	−7,4	669	679	−1,5	28,5	29,4	−3,1
95,6	91,5	+4,5	708	713	−0,70	74,5	75,6	−1,5	31,7	32,0	−0,94	1384	1390	−0,43	5,06	5,16	−1,9
132	133	−0,75	949	933	+1,7	79,1	76,8	+3,0	15,8	15,6	+1,3	985	986	−0,10	300	303	−0,99
81,6	80,2	+1,7	1166	1146	+1,7	120	124	−3,2	26,7	26,1	+2,3	854	879	−2,8	12,5	12,3	+2,5
103	103	0	1080	1038	+4,0	160	160	0	8,14	6,29	+29	856	865	−1,0	126	124	+1,6

(1) Variation relative exprimée en pourcentage.

teneurs en alcool et en sucres différentes. Les déterminations concernaient le sodium et le potassium (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 1984) et le calcium et le magnésium (OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN, 1986). Dans la figure 2 est présenté un enregistrement obtenu pour la détermination simultanée de sodium et de potassium.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont présentés dans le tableau I.

La comparaison des résultats a pu être faite en établissant, pour chacune des espèces déterminées, un rapport du type Cf = C° + SCr, en vérifiant que les valeurs obtenues par les deux méthodes sont en accord (tableau II). L'évaluation de la répétabilité des résultats obtenus par le système FIA a été faite par 10 déterminations répétées d'un échantillon d'une concentration moyenne en rapport avec les vins analysés. Les coefficients de variations obtenus (tableau II), sont inférieurs à 1 % pour les déterminations de calcium et de magnésium et inférieurs à 3 % pour les déterminations de sodium et de potassium. Après un certain temps d'utilisation du système, une diminution dans la reproductibilité des valeurs de hauteur de pic de l'espèce dialysée correspondant à l'injection successive a été observée. Ceci indiquait la nécessité de remplacer la membrane. Au cours des expérimentations, le remplacement hebdomadaire de la membrane s'est révélé nécessaire.

TABLEAU II

Variation des résultats obtenus dans les déterminations biparamétriques des cations potassium et sodium (A), sodium et magnésium (B), et potassium et calcium (C) dans 20 échantillons de vin, par analyse par injection dans un flux (Cf) et par la méthode de référence (Cr). Les résultats sont exprimés en mg par litre.

CATIONS		C°	S	Cr	C.V. (%) (1)
(A)	Na	- 0,0927	0,997	0,9999	1,7
	K	1,47	0,995	0,9988	1,5
(B)	Na	0,530	1,00	0,9998	2,9
	Mg	1,95	0,977	0,9978	0,88
(C)	K	- 6,37	1,01	0,9987	1,1
	Ca	- 1,01	1,01	0,9984	0,98

(1) Coefficient de variation exprimé en pourcentage.
La comparaison entre les deux méthodes a pu être faite en établissant le rapport Cf = C° + SCr.

Dans nos conditions d'utilisation, il est possible d'effectuer les déterminations des cations avec les montages décrits, quelles que soient les concentrations habituellement rencontrées dans les vins (OUGH et AMERINE, 1988). On enregistre un rapport linéaire entre 5 et 300 mg par litre pour le sodium, entre 9 et 1500 mg par litre pour le potassium, entre 7 et 120 mg par litre pour le calcium et entre 3 et 180 mg par litre pour le magnésium, avec une cadence d'analyses de 120 échantillons par heure. La limite inférieure de l'intervalle correspond à la limite de détection de la méthode : celle-

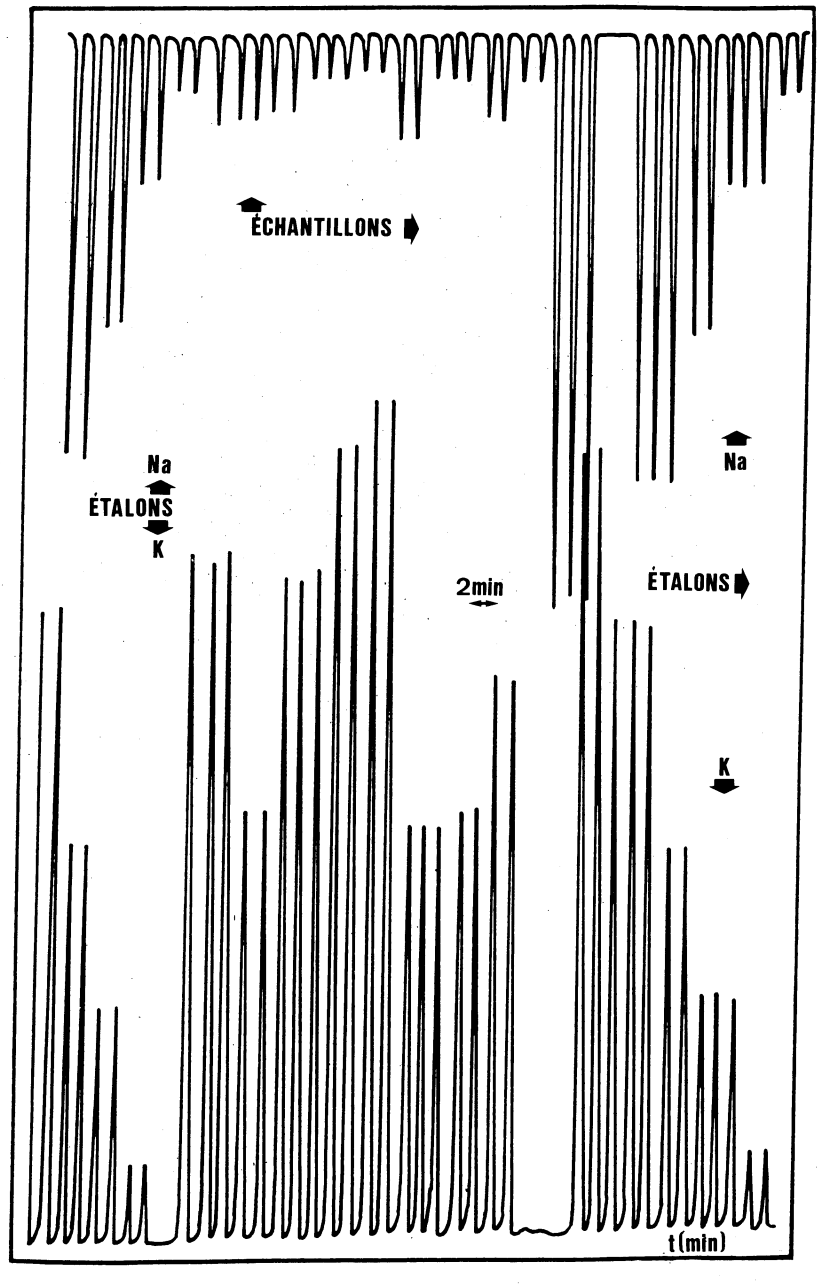


Fig. 2. — Enregistrement FIA de la détermination simultanée de sodium/potassium dans les vins. Injections d'une série de solutions étalons et d'échantillons.

ci a été calculée comme étant égale à trois fois l'écart-type du bruit de fond pour l'ensemble de l'équipement utilisé (IUPAC, 1976). Cette valeur est cependant non significative dans les déterminations considérées, les teneurs de ces espèces dans les vins étant généralement supérieures à ces limites.

CONCLUSIONS

L'incorporation d'un système de dialyse dans un montage FIA est un procédé efficace pour la réalisation de dilutions élevées. Elle permet de plus, étant données les caractéristiques du procédé, d'effectuer des déterminations biparamétriques d'un échantillon par traitement postérieur du segment d'échantillon du canal donnant.

Les résultats obtenus avec ces systèmes de déterminations simultanées sont en accord avec ceux obtenus par les méthodes de référence et ils possèdent une bonne reproductibilité. Les montages développés sont d'utilisation facile, ils n'impliquent pas de grandes exigences de maintien si ce n'est le changement périodique de la membrane, ni de grandes transformations quand on veut changer de détermination, outre le changement de dialyseur et une légère transformation de quelques débits. De plus, les montages mettent en œuvre un matériel économique et sont basés sur les mêmes mesures que des procédés conventionnels correspondants. Ce système permet également la réalisation de déterminations triparamétriques grâce au système de division de flux. Les options relatives aux détecteurs utilisés ne dépendront que des besoins et des possibilités de l'utilisateur.

Remerciements

Les auteurs remercient ILC, représentant au Portugal de Perkin Elmer, pour le prêt du spectrophotomètre d'absorption atomique modèle 1100B, ainsi que JNICT pour la bourse FSE 146/88 concédée dans le cadre du programme de formation avancée "Mobilizador em Ciência e Tecnologia".

Manuscrit reçu le 24 avril 1991 ; accepté pour publication le 30 avril 1991.

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,** N° 3, 278-292.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, 1984. *Official methods of analysis (14th Ed.).* Washington D.C.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC), 1976. Nomenclature, symbols units, and their usage in spectrochemical analysis -II Data Interpretation. *Anal. Chem.*, **48,** n° 14, 2294-2296.

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.

LIMA J.L.F.C. et RANGEL A.O.S.S. 1990a. Détermination spectrophotométrique de phosphore total et inorganique dans les vins par la technique d'injection dans un flux. *J. Int. Sci. Vigne Vin (Connaiss. Vigne Vin).* **24,** N° 2, 49-61.

LIMA J.L.F.C. et RANGEL A.O.S.S., 1990b. Determination of metallic cations in wines by flow injection analysis. *Am. J. Enol. Vitic.* **41,** N° 4, 284-288.

OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN, 1986. *Révision du Recueil (1ere partie). Doc. 1373/86.* Paris.

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

VALCÁRCEL M. et LUQUE DE CASTRO M.D., 1988. *Automatic Methods of Analysis. Elsevier, Amsterdam.*