LE DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DES PHOSPHATES DANS LES VINS

P. SUDRAUD et E. FLORES
* Station Agronomique et Œnologique de Bordeaux
** Chaire d'Œnologie, Faculté des Sciences Agraires
Mendoza (République Argentine)

Les méthodes précises de dosage des phosphates dans les vins font appel aux techniques classiques et anciennes de précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien appliquées au vin par VENTRE (1) ou bien du phosphomolybdate d'ammonium de VAN LORENZ (2) avec les précisions apportées par FREY (3). Ces techniques sont longues, exigent des prises d'essai importantes et sont parfois sujettes à des erreurs. Depuis quelques années, une nouvelle méthode gravimétrique du phosphore est apparue dans l'analyse des engrais par précipitation de l'anion orthophosphorique par le molybdate de quinoléine en milieu nitrique. C'est l'application au vin de cette méthode, préconisée par PERRIN (4) et WILSON (5) et modifiée par DAHLGREEN, que nous avons étudiée.

Mode opératoire utilisé.

1) **Préparation du réactif :**

Solution a : dissoudre, dans un bécher de 400 ml, 70 g de molybdate de sodium déshydraté dans 150 ml d'eau distillée;

Solution b : dissoudre, dans un bécher de 1 litre, 60 g d'acide citrique monohydraté dans 150 ml d'eau distillée puis ajouter 85 ml d'acide nitrique concentré.

Solution c : ajouter en agitant la solution a à la solution b.

Solution d : ajouter à la solution c 100 ml d'eau distillée, 35 ml d'acide nitrique puis 5 ml de quinoléine pure distillée.

Mélanger et laisser reposer une nuit. Filtrer sur verre fritté, de porosité 5 à 20 µ (n° 4), la totalité du liquide sans rincer à l'eau en repassant éventuellement les premières portions jusqu'à l'obtention d'un filtrat clair.

Solution définitive : Verser la solution dans une fiole de 1 litre, ajouter 280 ml d'acétone pure et diluer à 1 litre avec de l'eau distillée; cette solution peut se conserver un mois à l'obscurité et à l'abri de la chaleur.

2) **Technique de dosage :**

25 ou 50 ml de vin placés dans une capsule de silice ou de platine sont mis à évaporer sur un bain-marie; quand le produit est sec, placer la capsule une heure sur une plaque chauffante puis chauffer au four jusqu'à cendres blanches en portant la température à 600-650° C. (il n'y a pas de perte de phosphore à cette température).

Les cendres sont reprises par 2 ml d'acide chlorhydrique pur et évaporées à sec sur plaque chauffante et ceci à deux reprises pour insolubiliser la silice. Reprendre ces cendres par 10 ml d'acide chlorhydrique environ 3 N en chauffant légèrement. Filtrer sur filtre sans cendres à filtration lente, laver la capsule et le filtre par 75 ml d'eau distillée, filtrat et eau de lavage étant recueillis dans un erlenmeyer de 500 ml. Ajouter 15 ml d'acide nitrique concentré.

Verser sans agiter 50 ml du réactif précipitant, couvrir d'un verre de montre et placer immédiatement l'erlenmeyer sur une plaque chauffante (ne jamais utiliser un chauffage avec flamme) jusqu'à atteindre la température de 75° C environ (ébullition commençante) que l'on maintient quelques secondes.

Retirer de la plaque chauffante et laisser refroidir pendant 30 minutes en agitant 3 à 4 fois pendant le refroidissement.

Filtrer sous vide par décantation sur un creuset en verre fritté n° 4 préalablement taré. Laver 4 à 5 fois le précipité avec 20 ml d'eau distillée froide à chaque lavage en ayant soin de laisser égoutter complètement le précipité entre chaque addition d'eau.

Placer le creuset dans une étuve réglée à 250° C ± 20° C pendant une heure. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante dans un dessicateur puis peser.

Les calculs sont :

1 g de phosphomolybdate de quinoléine (C9 H7)3 H3 (PO 4 12Mo O3)

correspond à $\frac{70,972}{2212,836} = 0,032073$ g de P2 O5

Si le poids du creuset vide est p' et p le poids du creuset contenant le précipité

on a la formule suivante pour 50 ml de prise d'essai :

(p — p') 0,64146 en mg par l de P2 O5

Influence de la teneur en P2O5 dans la prise d'essai.

D'après les travaux de DAHLGREEN, la quantité d'anhydride phosphorique présente dans la prise d'essai doit être comprise entre 10 et 20 mg; en faisant varier le volume du vin nous avons constaté que les résultats restent encore valables pour des quantités de P2 O5 dans la prise d'essai allant jusqu'à 5 mg (Tableau I); ceci permet en particulier dans la majorité des vins de réduire la prise d'essai à 25 ml ce qui rend la méthode nettement plus rapide car, dans le cas des vins liquoreux en particulier, la calcination de 50 ml de vin est sensiblement plus longue et plus délicate que pour 25 ml.

TABLEAU I

Influence de la teneur en P2 O5 dans la prise d'essai

Vins	Prise d'essai en ml	Teneur en P2O5 dans la prise en mg	Teneur en P2O5 dans le vin en mg par litre
1	25	5,15	204,2
	50	10,30	206,7
2	25	5,46	218,2
	50	10,92	218,6
3	25	5,8	230,8
	50	11,6	232,1
4	25	5,9	236,1
	50	11,8	235,1

Influence de la silice.

L'insolubilisation et l'élimination de la silice ne sont importantes que dans le cas d'une détermination très rigoureuse; en effet l'erreur par excès provenant de la présence de la silice est généralement inférieure à 10 mg par litre de P2 O5; ceci s'explique par le fait que les teneurs en silice contenues dans la prise d'essai étant de l'ordre de 1 à 4 mg leur influence sur la teneur en P2 O5 est faible à cause du coefficient très faible utilisé pour le calcul. Sur les quinze vins blancs et rouges figurant au tableau II nous avons effectué la détermination gravimétrique de la silice et de l'anhydride phosphorique avec et sans insolubilisation de la silice. Dans tous les cas, sauf un, la différence obtenue est inférieure à 10 mg par litre de P2 O5 et l'erreur relative est toujours inférieure à 5 % et le plus souvent à 2 %.

TABLEAU II

Influence de la silice

Vins	Silice (mg par litre)	Teneur en P2O5 (mg par litre)	
		Après élimination de la silice	Sans élimination de la silice
Blancs			
1	44	222,3	223,7
2	30	201,6	203,0
3	70	345,4	352,4
4	58	211,8	215,3
5	58	396,2	401,1
6	46	247,9	252,5
7	40	293,9	301,4
8	48	447,3	468,8
9	38	368,2	377,0
10	56	288,4	288,5
Rouges			
1	36	203,2	204,5
2	42	132,2	134,8
3	40	262,5	262,5
4	48	223,2	224,1
5	36	274,0	275,4

Reproductibilité et précision de la méthode.

La reproductibilité de la méthode est très bonne, l'erreur relative maximum constatée dans des séries d'analyses du même vin est toujours inférieure à ± 2 %.

De même les quantités d'anhydride phosphorique ajoutées à un vin se retrouvent avec une très bonne précision comme le montrent les chiffres du tableau III.

TABLEAU III

Précision de la méthode

Vins	P2O5 ajouté (mg par litre)	P2O5 dosé (mg par litre)	% retrouvé
1	0	216,8	
	100	315,0	98,2 %
2	0	217,8	
	100	315,7	97,9 %
3	0	234,8	
	200	435,9	101,1 %
4	0	237,8	
	200	437,1	99,3 %
	400	636,3	98,5 %
	600	837,8	100 %

Comparaison avec la méthode internationale.

Nous avons comparé cette nouvelle méthode avec la méthode internationale de référence de l'Office International de la Vigne et du Vin (6) qui utilise la précipitation sous forme de phosphomolybdate d'ammonium et son titrage volumétrique. Les dosages ont porté à la fois sur le vin et sur le vin enrichi par 100 mg par l de P2 O5. Les résultats obtenus figurent dans le tableau IV. On peut s'apercevoir que la méthode O.I.V. donne toujours des résultats plus forts de 3 à 14 % que ceux de la méthode proposée, l'excédent paraissant plus important pour les vins blancs que

pour les vins rouges, et que les quantités ajoutées sont retrouvées avec une meilleure précision avec la méthode proposée. De plus la méthode O.I.V. exigeant une prise d'essai de 100 ml est sensiblement plus longue. La modification de la méthode de LORENZ, selon VAN DER WESTHUYZEN et BRUWER (7), n'a pas été étudiée car nous avons rencontré de grosses difficultés dans l'exécution de la technique en particulier lors de l'incinération et de la préparation de la solution pour le dosage.

TABLEAU IV

Comparaison des méthodes

Vins	Méthode proposée		Méthode O.I.V.	
	P_2O_5 (mg par litre)	% retrouvé	P_2O_5 (mg par litre)	% retrouvé
Blanc 1	174		199,3	
(+100 mg/l P_2O_5)	274,3	100,3 %	293,1	93,8 %
Blanc 2	212,4		230,7	
(+100 mg/l P_2O_5)	310,5	98,10 %	327,6	96,9 %
Blanc 3	265,1		282,6	
(+100 mg/l P_2O_5)	364,4	99,3 %	382,2	99,6 %
Rouge 1	289,3		309,9	
(+100 mg/l P_2O_5)	388,7	99,4 %	402,8	92,9 %
Rouge 2	218.1		225,2	
(+100 mg/l P_2O_5)	315,6	97,5 %	320,8	95,6 %
Rouge 3	257,1		267,5	
(+100 mg/l P_2O_5)	357,8	100,7 %	368,8	101,3 %

Détermination des différentes formes d'anhydride phosphorique.

Par la technique précitée nous déterminons l'anhydride phosphorique total des vins. Il est possible à l'aide de cette méthode de déterminer les différentes formes de cet anhydride phosphorique en modifiant légèrement la méthode. En particulier, nous avons obtenu un résultat encourageant en fixant l'anion phosphorique sur résines anioniques après élimination des cations et en appliquant la technique de précipitation du phosphomolybdate de quinoléine sur l'éluat obtenu.

CONCLUSIONS

La technique de dosage de l'anhydride phosphorique sous forme de phosphomolybdate de quinoléine déjà largement utilisée dans l'analyse des engrais a été appliquée au vin avec d'excellents résultats. Il est à souhaiter que cette méthode plus rapide et plus précise que la méthode internationale remplace cette dernière en tant que méthode de référence.

BIBLIOGRAPHIE

(1) VENTRE J. — **Recherche sur les formes possibles de phosphore dans les raisins et les vins.** Thèse docteur ès Sciences, Paris, 1910.

(2) VON LORENZ N. — **Die landwritschaftlichen Versuchs Stationen.** 1901, **55,** 183.

(3) FREY M. — **Bull. Soc. Chim.,** 1950, **7,** 688.

(4) PERRIN CH. — **J. As. Off. Agric. Chemist,** 1959, **42,** 567.

(5) WILSON H.N. — **Analyst,** 1951, **76,** 65 et 1954, **79,** 535.

(6) Office International de la Vigne et du Vin. — **Recueil des Méthodes Internationales d'analyse des Vins.** A. 16.

(7) VAN DER WESTHUYZEN J.P. et BRUWER G.P. — **Feuillet Vert de l'O.I.V.,** 1968, n° 267.