L'IONOMETRIE : SES POSSIBILITES D'APPLICATION AU DOSAGE DU CALCIUM DANS LES VINS

A. CASANOVA

Ecole Nationale d'Ingénieurs des Travaux Agricoles de Bordeaux
Laboratoire de Chimie et Technologie
1, cours du Général-de-Gaulle - 33170 Gradignan (France)
Travail effectué avec la collaboration technique de Liliane MORA

RESUME

L'emploi d'une électrode spécifique échangeuse d'ions calcium a permis de mettre au point une méthode de dosage de cet ion dans les vins. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux des autres méthodes (précipitation à l'oxalate et titrage manganimétrique, dosage complexométrique, spectrophotométrie d'absorption atomique).

I. — INTRODUCTION

Depuis 1966, ont été créés de nouveaux types d'électrodes spécifiques à membrane cristalline, liquide, ou hétérogène, qui ont permis d'élargir la gamme des ions minéraux ou organiques dosables par potentiométrie. Mais avant d'aborder l'étude d'une de ces électrodes, il serait bon de rappeler quelques définitions.

Les électrodes conventionnelles sont des électrodes métalliques dont le potentiel d'électrode (différence de potentiel entre électrode et solution) ne dépend, à une température et une pression données, que de l'activité d'une seule espèce ionique en solution. La loi de NERNST relie ce potentiel d'électrode E à l'activité a_i de l'ion i pour lequel l'électrode est spécifique, par la relation suivante :

$$E = E_o + \frac{RT}{Z_i F} \log a_i$$

(l'activité de la forme réduite étant égale à l'unité — métal pur).

E = différence de potentiel mesurée
E_o = potentiel standard des électrodes considérées mesuré par rapport à l'électrode à hydrogène

R = constante des gaz parfaits
T = température absolue en degrés Kelvin
F = Faraday (96 500 coulombs)
Z_i = charge de l'ion i.

Par extension, on désigne par électrode spécifique d'un ion i, tout système ayant une terminaison métallique et tel que, au contact d'une solution contenant des ions i, la différence de potentiel produite entre solution et terminaison métallique varie en fonction de l'activité de l'ion i de la solution suivant la loi de NERNST.

On continue d'utiliser le terme d'électrode, bien que dans le cas des électrodes spécifiques à membrane, le transfert de charges électriques s'effectue par échange d'ions entre solution et membrane sélective, alors qu'il se produit un échange d'électrons entre métal et ions de la solution dans le cas des électrodes spécifiques métalliques.

On emploie le terme de « membrane » pour désigner toute phase non aqueuse interposée entre deux solutions aqueuses. Dans un tel système, il s'établit entre les deux phases aqueuses une différence de potentiel appelée potentiel de membrane :

— celui-ci se réduit à un potentiel de jonction ou de diffusion lorsque la membrane a une forte porosité,

— avec une membrane microporeuse, ce potentiel de membrane a une valeur différente du potentiel de jonction, même si les électrolytes employés ont un faible poids moléculaire, le diamètre des ions étant nettement inférieur au diamètre moyen des pores de la membrane.

La membrane microporeuse possède alors une certaine perméabilité sélective par rapport à un type d'ion ; cette propriété serait due, d'après TEORELL, MEYER et SIEVERS, à une distribution de charges d'un certain signe fixées rigidement sur les parois des pores de la membrane, qui constitue alors un échangeur d'ions.

Les premières électrodes spécifiques réalisées avec des membranes microporeuses ne connurent aucun développement à cause de leur faible pouvoir de discrimination entre deux ions de même signe. Par la suite, furent réalisées des électrodes plus sélectives : la membrane de ces dernières comprenait un ion commun avec les solutions à analyser.

Nous ne développons pas davantage la théorie de ces électrodes, un livre du « National Bureau of Standards » de Washington (DURST 1969), ainsi qu'un article de GAVACH (1971) apportant toutes les précisions nécessaires à l'utilisateur.

Pour déterminer le coefficient d'activité de l'ion étudié, il suffit d'établir une courbe d'étalonnage à partir de solutions de concentration connue et de mesurer le potentiel développé, en tenant compte toutefois de la concentration totale de tous les ions dans l'échantillon. On trace sur papier semi logarithmique la courbe obtenue en portant sur l'axe linéaire les potentiels d'électrodes en millivolts et, sur l'axe logarithmique les valeurs d'activité déterminées par la relation $a = \gamma . c$ (γ, coefficient d'activité déterminé à partir de la force ionique, est donné par une table éditée par la firme ORION). Pour un ion donné une courbe de variation du coefficient d'activité en fonction de la force ionique permet d'en déduire la concentration.

L'électrode à membrane liquide, spécifique des ions calcium, utilisée est celle commercialisée par la firme ORION.

La membrane, qui constitue du point de vue de la sélectivité, la partie active de l'électrode, est formée par un fin disque poreux d'acétate de cellulose, rigide et chimiquement inerte, imprégné du liquide échangeur d'ion.

L'échangeur d'ion de l'électrode ORION est une solution de sel de calcium de l'acide didécylphosphorique dans le dioctylphosphonate, qui a la propriété de complexer l'ion calcium, ce qui se traduit par une forte valeur de l'affinité standard de passage des ions calcium de l'eau à ce solvant, et entraîne une grande sélectivité de la membrane pour les ions calcium par rapport aux autres ions alcalino-terreux.

La membrane liquide communique avec une réserve d'échangeur liquide dans un compartiment coaxial de façon à maintenir une imprégnation permanente.

Au cours des mesures, la membrane liquide se trouve interposée entre la solution de l'échantillon, et la solution interne de référence. Celle-ci composée de chlorure de calcium 0,1 M contient des niveaux fixes d'ions calcium et chlorure ; donc un potentiel constant est engendré entre l'électrode interne et la couche interne de liquide échangeur d'ions.

La variation de potentiel est due uniquement à la variation de l'activité de l'ion calcium de l'échantillon.

L'electrode spécifique ORION suit la loi de NERNST dans le domaine d'activité en ions calcium compris entre 10^{-1} et 10^{-4} M.

Certains cations bivalents tel que Zn^{++}, Fe^{++}, Pb^{++}, Cu^{++}, peuvent influer sur les mesures.

Mais l'électrode est surtout sensible aux ions hydrogène. Lorsque le pH devient inférieur à 4, l'électrode est très fortement influencée par les ions H^+. Cependant, le potentiel d'électrode suit de façon assez satisfaisante l'équation de NICOLSKY (1937) qui dans ce cas, a pour expression :

$$E = E''_0 + \frac{RT}{2F} \log (a_{Ca^{++}} + K_{Ca^{++}/H^+} \cdot a^2_{H^+})$$

K_{Ca^{++}/H^+} est de l'ordre de 10^{+5}.

A partir de pH = 5,5, l'interférence devient négligeable. Il est préférable pour effectuer les mesures, de ramener les solutions dans la zone de pH comprise entre 6,5 et 7.

II. — DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TECHNIQUES DE MESURES

A. — DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1. — Réalisation de la pile.

L'électrode spécifique utilisée est celle de la firme ORION n° 92.20. Elle est fixée à un support, son corps étant incliné de 20° par rapport à la verticale, ceci afin d'éviter la formation de bulles d'air au niveau de la membrane.

L'électrode de référence est une électrode au calomel. Toutes deux plongent dans la même solution à analyser.

2. — Mesure du potentiel.

L'appareil de mesure utilisé est un millivoltmètre, type Radiometer, d'impédance d'entrée élevée (10^{12} Ω), fonctionnant suivant le principe d'opposition.

Il a été nécessaire, d'isoler le système électrodes — solution, des

influences électrostatiques. Ceci est réalisé en utilisant une cage de Faraday.

3. — **Influence de la température.**

En toute rigueur, la cage de Faraday doit être thermostatée pour opérer dans des conditions standard. Pour notre part, nous avons travaillé à la température du laboratoire.

4. — **Produits utilisés.**

Toutes les solutions ont été préparées au moment de l'emploi.
Tous les produits utilisés sont chimiquement purs.

B. — **TECHNIQUES DE MESURES**

1. — **Potentiométrie directe.**

Pour déterminer l'activité de l'espèce ionique pour laquelle cette électrode est spécifique, on constitue la chaîne suivante :

électrode de référence	Jonction saline	solution contenant l'ion i	électrode spécifique de l'ion i

La différence de potentiel aux bornes de l'appareil de mesure, Ecell, est égale à la somme algébrique des différences de potentiel de la chaîne:

$$E_{cell} = E_{spe} - E_{ref} + E_{jn}$$

E_{spe} : potentiel de l'électrode spécifique
E_{ref} : potentiel de l'électrode de référence
E_{jn} : potentiels de jonctions.

D'après la loi de NERNST, on en déduit l'activité de l'ion i :

$$a_i = \exp \frac{Z_i F}{RT} (E_{cell} - E''_{o\,spe} + E_{ref} - E_{jn})$$

On mesure les différences de potentiel d'une série de solutions de concentration variable en ion i afin de tracer une abaque.
Ces valeurs sont portées sur du papier graphique semi-logarithmique.

On obtient, par la variation des différences de potentiel en fonction des activités une droite ayant une pente théorique (pour le calcium, à 25 °C, la variation de potentiel enregistrée est de 29,57 mV chaque fois que l'activité des ions calcium est multipliée par 10).

Les concentrations sont obtenues par la relation : $a = \gamma.c$

γ : coefficient d'activité est déterminé à partir de la force ionique totale.

2. — Méthodes potentiométriques par addition.

Elles permettent de déterminer la concentration totale d'une espèce ionique. Elles consistent à ajouter des doses connues de l'ion mesuré dans l'échantillon initial à partir de la variation observée du potentiel de l'électrode. Ces méthodes sont utilisées particulièrement lors de mesures de la concentration dans des échantillons contenant de grands excès d'agents complexants, ou présentant des variations de force ionique. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de tracer la courbe d'étalonnage.

Toutefois, il faut s'assurer que la pente théorique de NERNST a été vérifiée précédemment à l'électrode.

a) Méthode de l'incrément connu :

Avant addition de solution standard, la différence de potentiel mesurée a pour expression :

$$E_1 = E''_o + \frac{RT}{2F} \text{Log } (Cx.\gamma_x.f) + Ejn$$

Cx : concentration initiale totale
γ_x : coefficient d'activité de l'ion
f : fraction ionisée.

Après addition, la variation de potentiel E est reliée à la variation de concentration Cx de l'ion :

$$E_1 + \Delta E = E''_o + \frac{RT}{2F} \text{Log } [(Cx + \Delta Cx)\ \gamma_x.f] + Ejn$$

L'addition de l'aliquot doit être telle que γ_x demeure constant donc que la force ionique totale de l'échantillon ne soit pas modifiée. D'autre part, f, fraction ionisée de la quantité totale d'ions, doit demeurer également constante, ce qui est le cas si les agents complexants sont présents

en grand excès par rapport à la concentration totale de l'ion considéré. Dans ce cas, en faisant la différence des équations ci-dessus, on obtient une valeur E indépendante de E''_o Ejn, de γ_x et de f :

$$\Delta E = \frac{RT}{2F} \text{ Log } \frac{Cx + \Delta Cx}{Cx}$$

Si l'on pose : S = RT/2F, on tire :

$$Cx = \Delta Cx \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{S}\right) - 1\right]^{-1}$$

Si l'on désigne par Vst et Cst le volume et la concentration de l'aliquot de solution standard ajouté, et Vx le volume de l'échantillon, on déduit de la relation précédente :

$$Cx = Cst \frac{Vst}{Vx + Vst} \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{S}\right) \frac{Vx}{Vx + Vst} - 1\right]^{-1}$$

La précision de la méthode sera optimale lorsque l'addition de solution standard provoquera une grande variation de potentiel sans modifier la force ionique du milieu.

Toutefois, ce problème peut être évité en ajoutant à l'échantillon une grande quantité de sel non interférant pour amener la force ionique à un point où l'addition d'une petite quantité de l'ion mesuré ne modifie pratiquement pas γ.

b) **Méthode du double ajout.**

Cette méthode a été décrite (ORION Newsletters, 1970).

Elle peut être utilisée dans les régions de concentration ou la réponse de l'électrode ne suit pas la loi de NERNST, et où les interférences citées plus haut sont appréciables, sans connaissance précédente de comportement de l'électrode dans les échantillons. Il faut cependant que la concentration des ajouts soit suffisamment petite pour qu'on puisse considérer la pente de la droite comme constante, et la variation de la force ionique comme faible. En cas de présence d'agents complexants, la fraction d'ions complexés doit rester constante.

Les variations de volume dues aux ajouts doivent être négligées.

Dans ces conditions, on a :

$$E_1 = E''_o + S \text{ Log } (\gamma . f . Cs)$$

Cs : concentration totale de l'ion
f : fraction libre de l'ion
γ : coefficient d'activité.

A la suite du premier ajout, si Ca est la variation de concentration de l'échantillon, la différence de potentiel mesurée devient :

$$E_2 = E''_o + S \text{ Log } \gamma f (Cs + Ca)$$

et après le deuxième ajout :

$$E_3 = E''_o + S \text{ Log } \gamma f (Cs + 2 Ca)$$

De ces trois égalités, on tire :

$$\Delta E_2 = E_2 - E_1 = S \text{ Log } \left(\frac{Cs + Ca}{Cs}\right)$$

$$\Delta E_3 = E_3 - E_1 = S \text{ Log } \left(\frac{Cs + 2 Ca}{Cs}\right)$$

On détermine le rapport $\Delta E_3/\Delta E_2$ soit :

$$\frac{\Delta E_3}{\Delta E_2} = R = \text{Log } \frac{\dfrac{Cs + 2 Ca}{Cs}}{\dfrac{Cs + Ca}{Cs}}$$

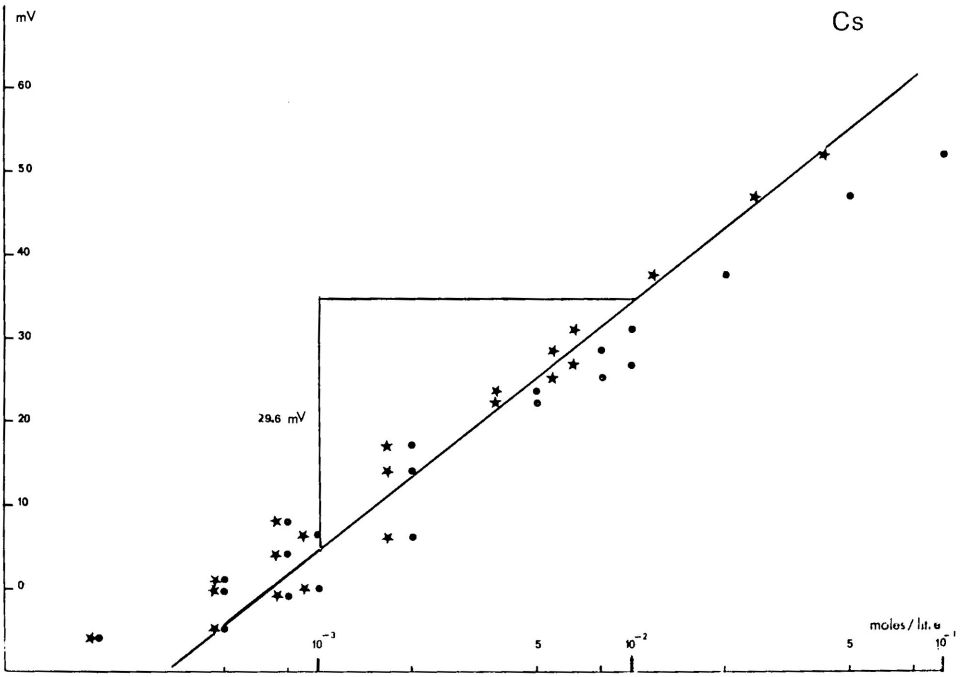


Fig. 1. — Gamme étalon de $CaCl_2$, en solution aqueuse
★ activités de l'ion Ca++
● concentrations

A partir de la table éditée par ORION, on obtient la valeur du rapport Cs/Ca en fonction de celle de R, et donc finalement la valeur de la concentration totale par simple calcul.

III. — RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. — ETALONNAGE DE L'ELECTRODE

1. — Comportement de l'électrode en solution pure.

a) Etude dans les solutions aqueuses de sels neutres.

Dans un premier temps il nous a semblé nécessaire de vérifier le comportement de l'électrode spécifique dans des solutions pures contenant des activités croissantes d'ions calcium.

A partir d'une solution-mère de chlorure de calcium 0,1 M, nous avons préparé une gamme étalon contenant des concentrations croissantes de calcium dans l'eau distillée, variant de 5.10^{-4} à 5.10^{-2} M. La figure 1, permet de constater que la droite de pente théorique passe de façon satisfaisante par les points expérimentaux.

b) Etude dans les solutions aqueuses de carbonate de calcium.

Pour solubiliser le carbonate de calcium, il faut l'acidifier. Nous obtenons alors une solution dont le pH est voisin de 2. Or, l'électrode étant sensible aux ions H^+ il a fallu remonter le pH par adjonction d'une base. Le pH 6,5 — 7 a été obtenu au moyen d'ammoniaque. Cette base a été choisie préférentiellement aux autres, car le cation NH^+_4 n'interfère pas sur l'activité de l'ion calcium.

La gamme étalon, dont les concentrations varient de 5.10^{-4} à 5.10^{-2} a été préparée de façon classique à partir de la solution neutralisée.

Cette deuxième gamme où l'on remonte le pH, a été établie pour nous permettre par la suite d'opérer sur les cendres d'un vin, que l'on dissout en milieu acide.

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 2, et montrent que les valeurs obtenues correspondent à la droite théorique.

2. — **Comportement de l'électrode en solution pure hydroalcoolique.**

Certains chercheurs ont essayé de doser le calcium dans la bière. Ils imputaient l'imparfaite reproductibilité des résultats essentiellement à la présence de l'éthanol.

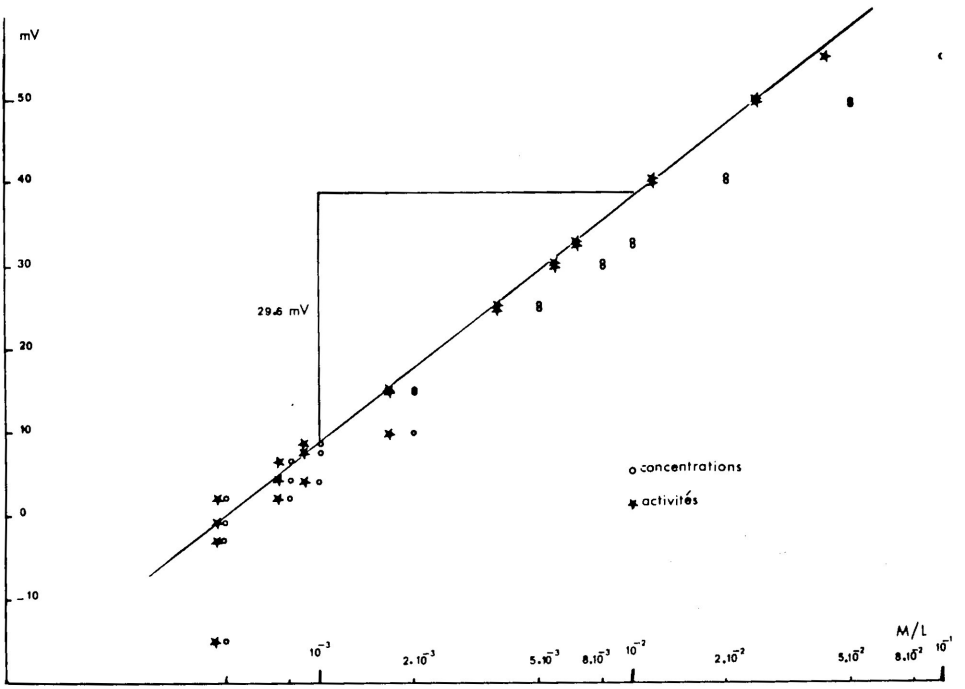


Fig. 2. — Gammes étalon de $CaCO_3$ en solution aqueuse ramenée à pH 6.5 par NH_4OH

Avant de procéder au dosage du calcium dans les vins, nous avons étudié le comportement de l'électrode spécifique en solutions hydroalcooliques.

a) **Etude dans des solutions de chlorure de calcium.**

Nous avons préparé une gamme dont les concentrations en chlorure de calcium varient de 5.10^{-4} à 10^{-1} M. Le solvant utilisé est ici une solution hydroalcoolique dont le pourcentage en éthanol est déterminé d'avance. Les résultats obtenus sont représentés par la figure 3.

On peut constater que les différences de potentiel pour une même concentration, sont indépendantes du titre alcoolique. Ceci nous permet de dire que l'alcool n'a pas d'influence sur le liquide échangeur d'ions, qu'il n'en modifie pas la nature et la sélectivité. De même, le comportement de la membrane de cellulose n'est pas modifié.

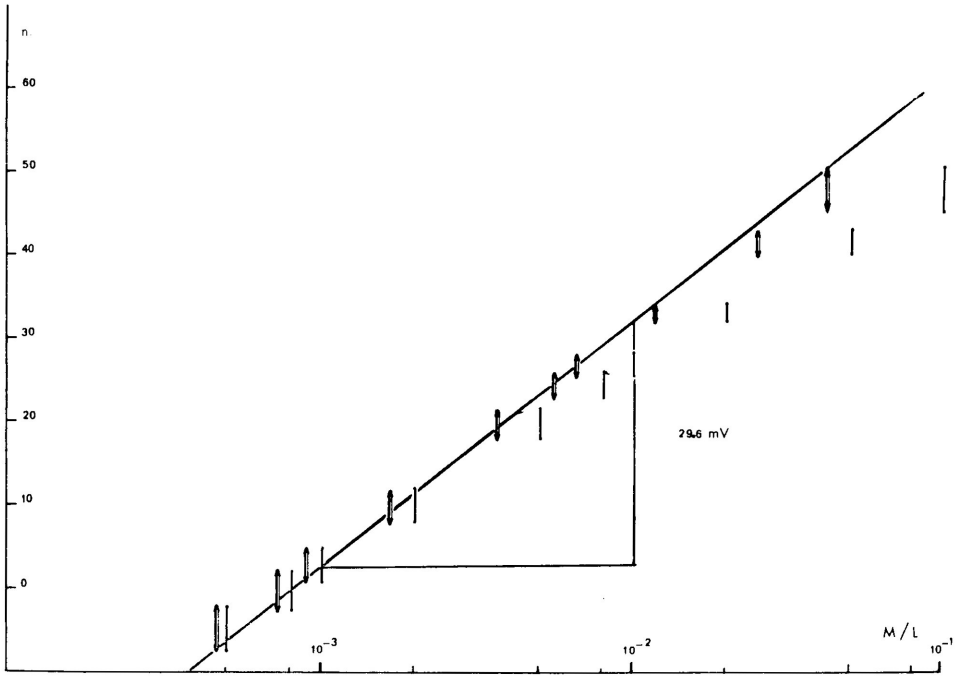


Fig. 3. — Gammes étalon de $CaCl_2$ en solutions hydroalcooliques (10 ; 15 ; 20 ; 30 degrés alcool)
——— concentrations
━━━ activités

b) **Etude dans des solutions de carbonate de calcium.**

De la même manière que précédemment, nous avons étudié l'influence du pH sur une solution hydroalcoolique de carbonate de calcium. Cette solution acide a été amenée au pH de fonctionnement optimum de l'électrode par une solution d'ammoniaque. La figure 4, montre que les points expérimentaux obtenus sont en bon accord avec ceux de la droite théorique.

3. — **Conclusions.**

Ces expériences ont permis de vérifier que :

a) — dans des solutions aqueuses ne contenant que l'ion calcium, le potentiel d'électrode varie en fonction de l'activité de l'ion selon la loi de NERNST.

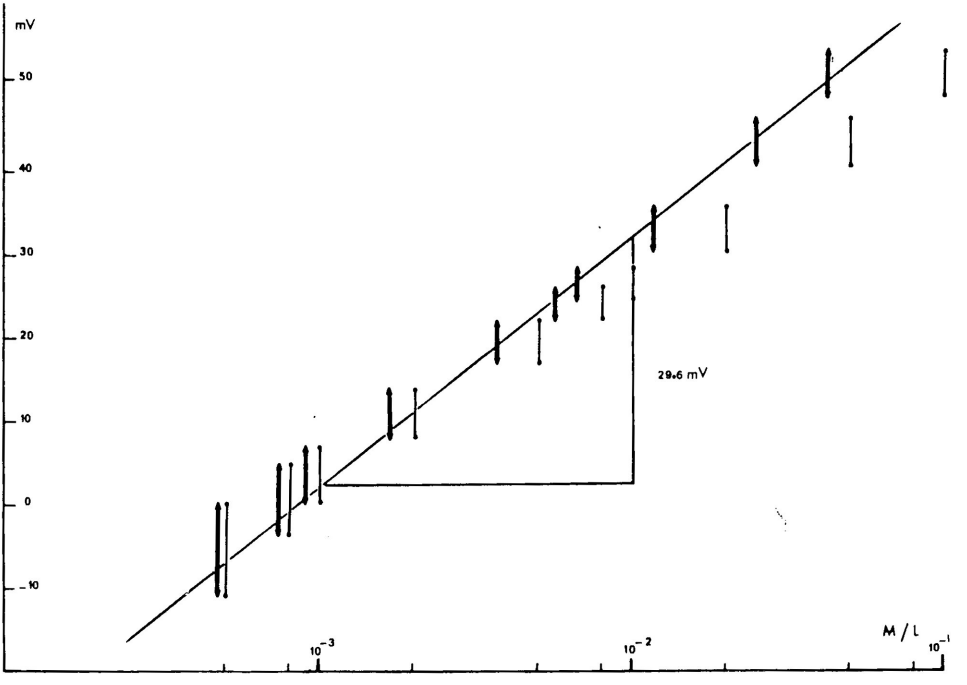


Fig. 4. — Gammes étalon de $CaCO_3$ en solutions hydroalcooliques (à 10 ; 15 ;; 20 ; 30 degrés) ramenées à pH 6,5 par NH_4OH
—— concentrations
▬▬ activités

b) — Cette réponse n'est pas modifiée par l'acidité des solutions lorsqu'on remonte le pH à 6,5 — 7 par une base convenable.

c) — l'alcool ne modifie pas la sélectivité de la membrane.

B. — **CONDITIONS DE FORCE IONIQUE**

1 — La force ionique de l'échantillon doit demeurer constante. Les meilleurs résultats sont obtenus quand elle a une valeur voisine de celle de la solution interne de référence.

2 — La solution standard doit avoir une concentration telle que les ajouts modifient peu la force ionique de l'échantillon et que les différences de potentiel enregistrées soient suffisamment grandes pour éviter les incertitudes faites sur les mesures.

3 — Les expériences doivent se dérouler à la même température afin que le facteur S reste constant.

La première condition est remplie lorsqu'on ajoute une teneur en magnésium de 1,6 10^{-2} M [cet élément a un faible coefficient de sélectivité par rapport au calcium (0,014)] à un échantillon dont la concentration en calcium est de 10^{-3} M. La force ionique du milieu est alors de 5.10^{-2}.

La deuxième condition est réalisée si la concentration de la solution des ajouts est de $2,5 . 10^{-2}$ M.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I.

L'écart maximum constaté à la valeur réelle est de 2,25 p. 100 ce qui constitue une approximation satisfaisante.

TABLEAU I

N° de l'échantillon	1er ajout		2ème ajout		3ème ajout	
	Différen. de potentiel Δ E (mV)	Concentration C x (x 10^3)	Différen. de potentiel Δ E (mV)	Concentration C x (x 10^3)	Différen. de potentiel Δ E (mV)	Concentration C x (x 10^3)
1	10,2	1,011	19,9	1,006	27,4	1,000
2	10	1,057	19,7	1,025	27,2	1,018
3	10,3	1,011	19,8	1,015	27,2	1,019
4	10,3	1,011	19,5	1,046	27	1,038
Cx en M/l	$1,023 . 10^{-3}$		$1,023 . 10^{-3}$		$1,023 . 10^{-3}$	
en mg/l	40,9		40,9		40,75	

C. — DOSAGE DU CALCIUM TOTAL DANS LES VINS.

Par évaporation et calcination du vin on supprime les substances qui interfèrent et qui polluent l'électrode.

Les cendres obtenues à partir de 25 ml de vin sont solubilisées par l'acide chlorhydrique concentré, le volume de l'échantillon étant ensuite ramené à 50 ml par l'eau distillée pour avoir un volume suffisant. Cette solution acide est amenée à pH 6,5 — 7 au moyen d'ammoniaque.

La méthode du double ajout, appliquée à 10 prélèvements successifs d'un même vin, a donné les résultats rassemblés dans le Tableau II.

Nous avons testé la reproductibilité de la méthode par analyse statistique (Tableau II). A partir des la moyenne des résultats, 83,40 mg, nous avons calculé les écarts et la somme des carrés des écarts à la moyenne ($\Sigma (x - \bar{x}^2) = 145,44$).

TABLEAU II

Etude statistique de la reproductibilité des résultats

N° échantillon	ΔE_1 (mV)	ΔE_2 (mV)	Cx calculé (mg par l)	x_i	$x_i - \bar{x}$	$(x - \bar{x}^2)$
1	21,1	27,1	$2,24 . 10^{-3}$ M = 89,6	89,6	6,2	38,44
2	23,5	30	$2,10 . 10^{-3}$ M = 84	84	0,6	0,36
3	21,5	27,5	$2,10 . 10^{-3}$ M = 84	84	0,6	
4	24	30,5	$1,897 . 10^{-3}$ M = 75,88	75,88	— 7,52	56,55
5	23	29,5	$2,218 . 10^{-3}$ M = 89,72	88,72	5,32	28,30
6	23,5	30	$2,134 . 10^{-3}$ M = 85,36	85,36	1,96	3,84
7	24	30,5	$2,00 . 10^{-3}$ M = 80	80	— 3,4	11,56
8	23 e	29,3	$2,075 . 10^{-3}$ M = 83	83	— 0,4	0,16
9	23	29,3	$2,0508 . 10^{-3}$ M = 82,03	82,03	— 1,37	1,87
10	21,2	27	$2,035 . 10^{-3}$ M = 81,4	81,4	— 2	4

Le degré de liberté étant de 9, on obtient à partir de la somme des écarts à la moyenne, un écart type σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{145,44}{9}} = 4,02$$

L'intervalle de reproductibilité calculé pour un degré de confiance de 95 p. 100 à partir du coefficient de Student est de 2,87. Au risque 5 p. 100 on peut donc affirmer que la teneur en calcium total du vin analysé est comprise entre 80,53 mg par litre et 86,27 mg par litre.

Les intervalles de confiance des autres méthodes (manganimétrie — complexométrie — spectrophotométrie d'absorption atomique) sont du même ordre au risque de 5 p. 100 comme le montrent les résultats du tableau III

TABLEAU III

Résultats comparatifs entre les différentes méthodes utilisées

Méthodes	Valeurs trouvées (en mg/l)	Intervalles de confiance (en mg/l)
Précipitations à l'oxalate des cendres et dosage manganimétrique	83	80 < 83 < 85
Complexométrie sur cendres EDTA	79	73 < 79 < 85
Absortion atomique (sur vin dilué)	84	79 < 84 < 89
Potentiométrie sur cendres	83,34	80,53 < 83,34 < 86,27

D. — **CONCLUSION.**

Les résultats obtenus par l'électrode spécifique au calcium pour le dosage de cet ion dans le vin, nous permettent de conclure que cette technique analytique, dans des conditions bien définies, présente un

grand intérêt. La reproductibilité et la précision des résultats obtenus montrent que l'électrode spécifique au calcium peut être utilisée avec succès. Elle supprime en effet les étapes fastidieuses des dosages par précipitation ou par complexion, elle évite le matériel lourd et onéreux qu'exige l'absorption atomique.

Manuscrit reçu le 6 Mai 1974.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

DURST R., 1969. Ion selective electrodes. National bureau of standards. Washington.

GAVACH Cl., 1971. Les nouvelles électrodes à membranes. **Bull. Soc. Chim.,** 9, 3395-3407.

FLEET B. et RECHNITZ G. **Anal. Chim.,** 1970, 42 (7), 690.

WILLIAMS T.R., BOETTNER W., et WAKEHAM S. **J. Chim.,** Ed. 1970, 47 (6), 464.

NICKOLSKY (B.P.). **Acta physiochim.,** U.R.S.S 1937, 7. 597.

ORION research inc. Newsletters « Theory of double Know addition », vol. **II,** N° 7 et 8, 1970.