



TP/Problèmes d'analyse réelle I

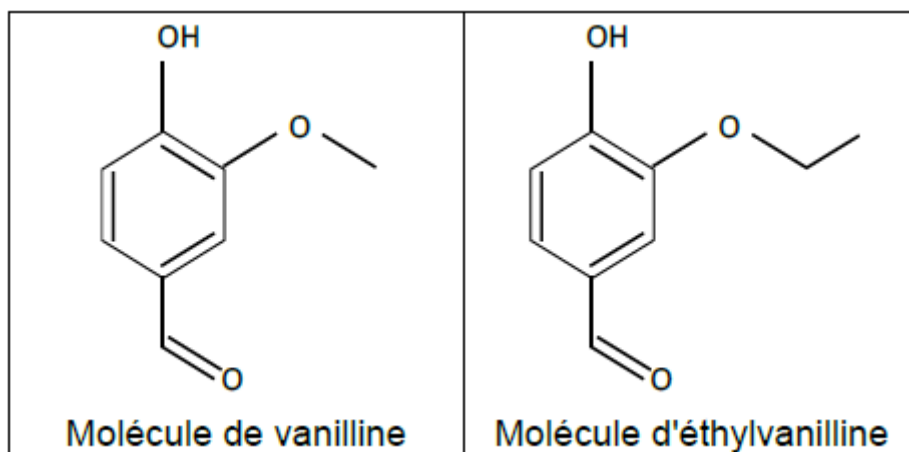
TP III : Contrôle de la pureté de la vanilline commerciale par le dosage spectrophotométrie.

La vanille est le fruit d'une orchidée grimpante, le vanillier, qui a besoin d'un climat tropical chaud et humide pour se développer. On la cultive à Madagascar, à Tahiti, à La Réunion, en Amérique du Sud...

Elle est utilisée dans de nombreux domaines comme par exemple la parfumerie, l'industrie agroalimentaire, en tant qu'intermédiaire de synthèse dans l'industrie pharmaceutique.

La composition de la gousse de vanille est très riche en arômes dont le principal est la vanilline.

Du fait de son coût d'extraction élevé, on lui préfère souvent aujourd'hui la vanilline de synthèse ou encore l'éthylvanilline qui a un pouvoir aromatisant 2 à 4 fois plus grand.



Principe du dosage spectrophotométrique de la vanilline contenue dans un extrait de vanille acheté dans le commerce : La vanilline contenue dans un échantillon du commerce (solution aqueuse sucrée) est extraite par du dichlorométhane. Un traitement basique à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) permet ensuite de faire repasser la vanilline en solution aqueuse sous forme d'ion phénolate représenté ci-contre.

On réalise ensuite un dosage par étalonnage de cet ion par spectrophotométrie UV-visible afin de déterminer la concentration en vanilline de l'échantillon du commerce.

Spectrométrie et spectrophotométrie :

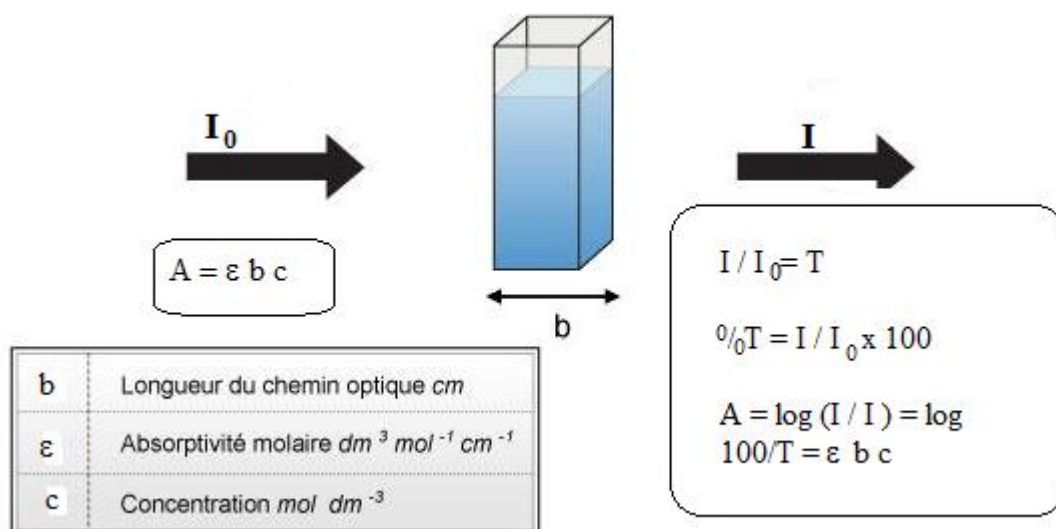
Spectrométrie et spectrophotométrie sont des méthodes d'analyse grâce auxquelles on parvient à

déterminer le taux d'absorbance d'une substance chimique, c'est-à-dire sa capacité d'absorption de la lumière. Pour procéder à un dosage par spectrophotométrie, on utilise un appareil spécial, le spectrophotomètre qui est capable d'évaluer le spectre d'absorbance d'une solution. Le principe de la spectrophotométrie est simple : l'appareil réalise une mesure de l'intensité de la lumière qu'il reçoit, une fois celle-ci passée à travers un récipient transparent (cuvette dont la matière doit être adaptée à la longueur d'onde), contenant la solution à étudier. À partir de l'intensité de la lumière qui est émise (notée I_0) et d'après la mesure de l'intensité de la lumière transmise (I), l'appareil calcule l'absorbance (A). La formule algébrique de cette opération est : $A = \log(I_0/I)$

La quantité de radiation électromagnétique absorbée par une espèce en solution (A) dépend de sa concentration (c) et de la longueur du parcours de la radiation électromagnétique (b) ainsi que de l'absorption spécifique (ϵ) des espèces à analyser.

La relation entre ces variables est définie par la **Loi de Beer-Lambert** $A = \epsilon b c$

Le terme I/I_0 est défini comme transmittance. Le pourcentage de transmittance est défini comme $100 \times T$. Ainsi $\log T = -\epsilon b c$ ou $-\log T = \epsilon b c = A$.



Dans la dérivation de la Loi Beer-Lambert, on assume que : la radiation incidente est monochromatique ; que les espèces absorbent la radiation indépendamment les uns des autres et que l'absorption a lieu dans une section avec un volume uniforme. Le milieu doit aussi être transparent et non diffusant. La relation entre absorbance, transmittance et concentration à une certaine longueur d'onde est illustrée dans la figure suivante.

Protocole du dosage

A : Extraction de la vanilline et passage en solution basique

- À **1 mL** d'échantillon de vanille liquide, on ajoute **10 mL** d'eau distillée.
- On procède à trois extractions successives en utilisant à chaque fois **20 mL** de dichlorométhane CH_2Cl_2 .

- À partir de la phase organique, on extrait trois fois la vanilline avec **50 mL** d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration **0,1 mol.L⁻¹**.

- On rassemble les phases aqueuses.

B : Préparation de la solution à doser et mesure de son absorbance

On introduit les phases aqueuses précédentes dans une fiole jaugée **de 250 mL** et on complète jusqu'au trait de jauge avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration **0,1 mol.L⁻¹**.

La mesure de l'absorbance de la solution à doser $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$.

C : Préparation d'une gamme étalon de solutions de vanilline basique et mesure de leur absorbance

À partir d'une solution mère de vanilline, on prépare par dilution dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration **0,01 mol.L⁻¹** des solutions filles et on mesure leur absorbance.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Solution fille	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
Absorbance					
Concentration en vanilline (mol. L ⁻¹)	5.0 10 ⁻⁵	4.0 10 ⁻⁵	3.0 10 ⁻⁵	2.0 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁵

1- Cet ion absorbe-t-il dans le domaine du visible (l'ion phénolate) ? Justifier la réponse.

2- On rappelle que la présence de sept liaisons conjuguées ou plus dans une molécule organique qui ne présente pas de groupe caractéristique forme le plus souvent une substance colorée. Les solutions basiques de vanilline sont-elles colorées ? Expliquer pourquoi à l'aide de la structure de l'ion phénolate.

3- Tracer la courbe d'étalonnage à partir des mesures effectuées à l'étape B.

4- La loi de Beer-Lambert est vérifiée. À l'aide du graphique précédent, expliquer pourquoi elle s'énonce sous la forme $A = k.c$.

5- Déterminer en détaillant ta méthode utilisée la concentration en vanilline dans la solution à doser. On précise que la concentration en vanilline est égale à celle de l'ion phénolate.

6- déduire la concentration en **g.L⁻¹** de vanilline dans l'échantillon de vanille liquide du commerce.

BOUDJERDA ABDELHAMID