

DOSAGE DU SACCHAROSE

Méthodes polarimétrique et réfractométrique

1 LA POLARIMÉTRIE (rappel)

1.1 La loi de Biot (Cf physique)

Lorsqu'une solution contenant une molécule présentant une asymétrie est traversée par un faisceau de lumière polarisée, le plan de polarisation de la lumière est dévié, vers la gauche [molécule lévogyre (-)] ou vers la droite [molécule dextrogyre (+)].

La dissymétrie de la molécule est due habituellement à la présence d'un (ou plusieurs) carbones substitués asymétriquement les deux isomères (inverses optiques ou énantiomères) ont les mêmes propriétés physiques (densités, indice de réfraction, température de fusion, ...) et ne diffèrent que par leurs pouvoirs rotatoires qui sont opposés.

Dans le cas d'une substance optiquement active en solution dans un solvant inactif, la rotation produite est exprimée par la loi de Biot:

$$\alpha = [\alpha]_D^{20^\circ C} \cdot l \cdot \rho$$

- α est en degrés, l est en dm, ρ est en g.mL⁻¹. (en système SI α en degrés, l en m et ρ en kg.m⁻³).
- $[\alpha]_D^{20^\circ C}$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la substance active dissoute. Il dépend peu de la température mais est fonction de la longueur d'onde de la lumière utilisée. On donne en général la valeur du pouvoir rotatoire spécifique pour la raie D du sodium ($\lambda_1 = 589,0$ et $\lambda_2 = 589,6$ nm). Il s'exprime en °.dm⁻¹.g⁻¹.mL (°.m².kg⁻¹ en SI), mais en pratique on utilise souvent tout simplement le degré.

La loi de Biot est une loi additive: le pouvoir rotatoire d'un mélange est la somme algébrique des pouvoirs rotatoires de chacune des substances:

$$\alpha = l \times \sum_{i=1}^n [\alpha_0]_D^{20^\circ C} \times \rho_i$$

1.2 Application au dosage des sucres

Les glucides possèdent un ou plusieurs centres de dissymétrie (ou centre de chiralité): ils sont donc optiquement actifs et sont dosables par polarimétrie.

Les *saccharimètres* sont des polarimètres portant des graduations définissant le pourcentage de sucre et spécialement conçus pour le contrôle saccharimétrique dans l'industrie sucrière et alimentaire.

On définit le degré saccharimétrique français :

Un tube de 20 cm de long renfermant une solution à 16,269g de saccharose dans 100 mL d'eau correspond à 100 degrés saccharimétriques. La rotation provoquée par une telle solution est de + 21,66 °

Les degrés saccharimétriques internationaux sont définis de la même façon, mais la solution de saccharose est à 26 g dans 100 mL d'eau.

¹Par exemple, pour le fructose $[\alpha] = -(103,4 - 0,56\theta + 0,150\rho \dots)$ avec θ en °C et ρ en g/100 mL. Des variations importantes de la concentration peuvent entraîner des modifications du pouvoir rotatoire spécifique.

Pour les glucides réducteurs, il faut tenir compte du phénomène de mutarotation pour les solutions fraîchement préparées. N'utiliser que des solutions stabilisées (conservées à 4 °C) ou, le cas échéant, activer la mutarotation en ajoutant 1 goutte d'ammoniaque concentrée.

2 MESURE DU POUVOIR ROTATOIRE

On utilisera un polarimètre de Laurent.



Le polarimètre ouvert

Le tube polarimétrique

Allumer la lampe au sodium du polarimètre au moins 10 min avant d'effectuer les mesures. Le polarimètre de Laurent est un polarimètre visuel à équipénombre (la détermination de l'égalité de deux plages est plus précise que la détermination de l'extinction).

Le polarimètre de Laurent est constitué de:

- une source lumineuse (lampe à vapeur de sodium)
- un filtre ($\lambda = 589 \text{ nm}$)
- un polariseur qui polarise la lumière qu'il reçoit.
- une lame demi-onde couvrant la moitié du faisceau qui transforme la vibration reçue en sa symétrique par rapport à une ligne neutre verticale.
- un tube contenant le solvant ou la solution dont on veut mesurer le pouvoir rotatoire
- un analyseur qui peut tourner autour de l'axe de l'appareil avec un système permettant de mesurer l'angle de rotation avec précision
- un oculaire permet de mettre au point dans le plan de la lame demi-onde.

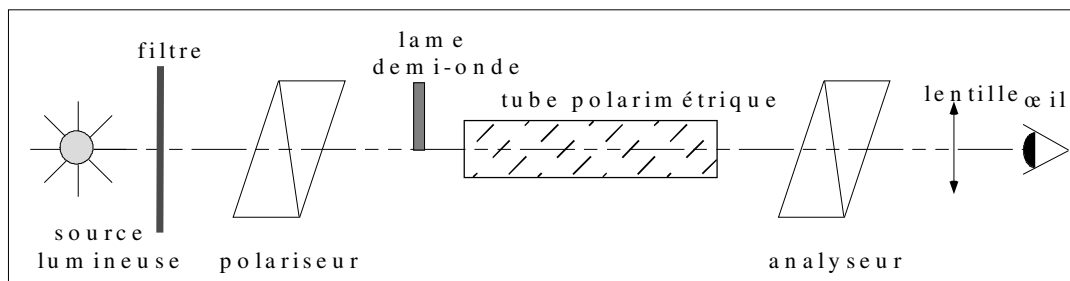





Schéma d'un polarimètre

¹ Une solution de α -D-glucopyranose est dextrogyre $[\alpha]_D^{20} = +113^\circ$. Au bout de quelques heures, son pouvoir rotatoire diminue et atteint $+52,5^\circ$ par suite de la mutarotation β -D-glucopyranose \leftrightarrow α -D-glucopyranose. A l'équilibre on a 36 % de glucose α et 64 % de glucose β . Pour le β -D-glucopyranose le pouvoir rotatoire spécifique est $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ$

2.1 Réglage du zéro

Mettre en place dans l'appareil un tube rempli d'eau distillée (veiller à ne pas laisser de bulle d'air). A l'aide de l'oculaire, mettre au point sur le bord de la lame demi-onde. Se placer dans les conditions optimales d'éclairage en réglant l'angle de pénombre. Réaliser l'égalité d'éclairage des plages. Mettre la graduation du vernier à zéro, détruire et rétablir l'égalité d'éclairage des plages, on doit retrouver le réglage du zéro.

 Plage droite plus claire	Faire tourner vers la droite
 Plage gauche plus claire	Faire tourner vers la gauche
 Équipénombre	

2.2 Préparation des solutions et mesures

- x A partir de la solution étalon à 500 g/L, préparer en fiole de 20 mL 7 solutions à 0,01; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 ; 0,05 g.mL⁻¹, 10 % et 20 %.
- x Diluer la solution à doser au 1/10.
- x Pour chaque solution préparée qui doit être limpide et incolore, remplir le tube polarimétrique avec la solution à analyser. Rétablir l'égalité d'éclairage des plages. Lire l'angle α (signe et valeur).
- x Rincer soigneusement le tube et essuyer la gouttière après utilisation.

2.3. Résultats

- x Tracer la droite d'étalonnage $\alpha = f(\rho \text{ en g.mL}^{-1})$.
- x Déterminer graphiquement la concentration de la solution à doser diluée puis pure.
- x Calculer la valeur de $[\alpha]_D^{\theta^\circ C}$ pour le composé étudié à la température du laboratoire.
- x Conclure.

3 DOSAGE PAR RÉFRACTOMÉTRIE

3.1 Principe de la réfractométrie (voir cours de physique)

L'indice de réfraction de l'eau par rapport à l'air est 1,330 à 20°C. Si l'on dissout une substance dans l'eau, du saccharose par exemple, l'indice de réfraction augmente ; l'indice de réfraction varie dans le même sens que la concentration de la substance dissoute. En raison de sa très grande facilité d'emploi, la mesure réfractométrique est utilisée couramment dans l'industrie sucrière pour doser directement des solutions de saccharose. Le réfractomètre est alors directement gradué en concentration de saccharose (saccharomètre).

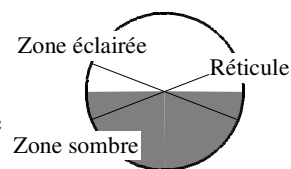
La température intervient légèrement sur la valeur de l'indice de réfraction. Pour un travail de grande précision (déterminations d'indices à mieux que 0,0005 près) on doit utiliser un réfractomètre thermostaté.

On utilise un réfractomètre de type Abbe. Ces appareils permettent de mesurer l'indice de réfraction par recherche de la direction du faisceau correspondant à l'angle limite de réfraction (voir cours de physique).

Outre l'indice de la solution déposée sur le prisme qui se lit directement sur l'échelle de mesure, les réfractomètres possèdent une échelle graduée en concentration massique de saccharose exprimée en %.

3.2. Dosage

Les faces des 2 prismes étant parfaitement propres et sèches, introduire 2 ou 3 gouttes de la solution de **saccharose à doser** entre les prismes. Ajuster la limite de séparation entre la zone claire et la zone sombre sur le réticule.



Lire dans l'oculaire sur le cadran la valeur de l'indice et sur l'échelle correspondante la concentration de la solution de saccharose en g pour 100 mL de solution. Répéter la mesure 3 fois.

3.3 Contrôle

Mesurer l'indice de réfraction des étalons 10 et 20 %. Répéter les mesures 5 fois.

3.4 Résultats

- x Avec les valeurs obtenues pour les solutions de concentrations connues (10 % et 20 %), déterminer le pourcentage d'inexactitude relatif de la méthode.
- x Déterminer la concentration (en unité indice de Brix %) de la solution inconnue à partir de son indice de réfraction et des tables données ci-dessous. Expliquer cette détermination. Comparer la valeur obtenue avec celle lue sur l'échelle du réfractomètre.
- x Exprimer la concentration massique en g.mL⁻¹. Comparer avec la valeur obtenue par polarimétrie.
- x Déterminer la concentration molaire de la solution à doser.

Données :

Molécule	$[\alpha]^{20^\circ C}_D$		Masse molaire eng.mol ⁻¹
	En dm ⁻¹ .g ⁻¹ .mL	En m ² .kg ⁻¹	
Saccharose	66,5	0,665	342,31
Glucose	52,5	0,525	180,16
Fructose	-93,0	-0,930	180,16

correspondance entre le degré Brix et l'indice de réfraction (à 20 °C)

Brix %	n _D	Brix %	n _D	Brix %	n _D	Brix %	n _D
0	1,33299	24	1,37058	48	1,41587	72	1,47031
1	1,33442	25	1,37230	49	1,41795	73	1,47279
2	1,33587	26	1,37404	50	1,42004	74	1,47529
3	1,33732	27	1,37579	51	1,42215	75	1,47781
4	1,33879	28	1,37755	52	1,42428	76	1,48055
5	1,34027	29	1,37933	53	1,42642	77	1,48291
6	1,34175	30	1,38112	54	1,42858	78	1,48548
7	1,34325	31	1,38292	55	1,43075	79	1,48808
8	1,34477	32	1,38474	56	1,43294	80	1,49069
9	1,34629	33	1,38658	57	1,43515	81	1,49333
10	1,34782	34	1,38842	58	1,43738	82	1,49598
11	1,34937	35	1,39029	59	1,43962	83	1,49866
12	1,35093	36	1,39216	60	1,44187	84	1,50135
13	1,35249	37	1,39406	61	1,44415	85	1,50407
14	1,35407	38	1,39596	62	1,44644	86	1,50681
15	1,35567	39	1,39789	63	1,44875	87	1,50955
16	1,35727	40	1,39982	64	1,45107	88	1,51233
17	1,35889	41	1,40177	65	1,45342	89	1,51514
18	1,36052	42	1,40374	66	1,45578	90	1,51797
19	1,36217	43	1,40573	67	1,45815	91	1,52080
20	1,36382	44	1,40772	68	1,46055	92	1,52368
21	1,36549	45	1,40974	69	1,46266	93	1,52658
22	1,36718	46	1,41177	70	1,46539	94	1,52950
23	1,36887	47	1,41381	71	1,46784	95	1,53246

correspondance entre l'indice de réfraction de l'eau et la température

°C	n _D	°C	n _D	°C	n _D
15	1,33339	22	1,33280	29	1,33206
16	1,33331	23	1,33271	30	1,33194
17	1,33324	24	1,33261	31	1,33182
18	1,33316	25	1,33250	32	1,33170
19	1,33307	26	1,33240	33	1,33157
20	1,33299	27	1,33229	34	1,33144
21	1,33290	28	1,33217	35	1,33131