

Dosages

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 29 avril 2020

Merci à Joachim Galiana pour sa précieuse aide.

Mots-clés : dosage, dosage par étalonnage, méthode des ajouts dosés.

Niveau : L1

Pré-requis :

- Dosages et titrages [secondaire]
- Spectrophotométrie, loi de Beer-Lambert [secondaire-L1]
- Titration des halogénures par la méthode de Mohr [L1]
- Oxydoréduction en solution aqueuse, loi de Nernst, électrodes [L1]

Bibliographie :

- Bernard, *Techniques expérimentales en chimie*, fiche n° 6 [Niveau : ★]
- Le Maréchal, *La chimie expérimentale – Chimie générale* [Niveau : ★]
- Piard, "Méthode des ajouts dosés – Principe et applications", *BUP*, vol. 108, juin 2014 (p. 931) [Niveau : ★★]
- Grüber, "Electrodes sélectives", *BUP*, vol. 109, nov. 2015 (p. 1421) [Niveau : ★★]

Plan proposé

I - Dosage par étalonnage	1
A/ Acquisition de la courbe d'étalonnage	1
B/ Dosage du fer dans le vin blanc	2
II - Méthode des ajouts dosés	3
A/ Présentation	3
B/ Détermination de la teneur en iode d'un sel de table	3

Introduction pédagogique

Dans ce cours, on présentera deux méthodes principales de dosages, mais il en existe bien d'autres. On n'évoquera pas les titrages qui sont largement développés dans le cours "Titrages".

Difficulté : Faire la différence entre dosage et titrage, confusion que l'on retrouve dans bien des livres.

Exemple de TP : Dosage du bleu brillant dans un sirop par étalonnage et par la méthode des ajouts dosés.

Introduction

Définition – Dosage : détermination de la quantité de matière, de la concentration ou de la proportion d'un composé dans l'échantillon considéré.

Les dosages ont une importance cruciale dans divers domaines de la chimie, mais aussi de l'industrie, de la santé ou de l'environnement. Ce sont par ces méthodes que l'on peut déterminer les concentrations en polluants dans un sol, la quantité de principe actif dans un médicament, ...

Objectifs – Connaître différentes méthodes de dosage et savoir les reproduire en TP.

I - Dosage par étalonnage

Définition – Dosage par étalonnage : méthode de dosage généralement **non destructive**, qui consiste à mesurer une grandeur physique de la solution qui est liée à la concentration de l'espèce à doser, et à comparer la valeur obtenue à une **courbe d'étalonnage** obtenue par mesure de cette grandeur physique pour des solutions de concentrations connues.

Considérons un exemple de dosage spectrophotométrique pour présenter cette technique.

Expérience – Dosage du fer dans le vin blanc, inspiré de Le Maréchal, § 10.3.

A/ Acquisition de la courbe d'étalonnage

On prépare dans des fioles jaugées de 20 mL les solutions suivantes à partir de la solution de FeCl_3 à $5 \cdot 10^{-4}$ M :

n°	1	2	3	4
c	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$0,20 \cdot 10^{-4}$

On prélève précisément 10 mL de chaque solution que l'on introduit dans des tubes à essais identiques. On y ajoute 2-3 gouttes de H_2SO_4 (18 M) puis 1 mL de KSCN (2 M) et enfin quelques gouttes d'eau oxygénée à 110 volumes.

On réalise ainsi une échelle de teintes grâce aux différents tubes à essais. Ces solutions sont appelées **solutions étalons** car elles serviront à établir la courbe d'étalonnage.

L'acquisition du spectre d'absorption de chacune de ces solutions entre 400 et 800 nm permet d'obtenir la courbe d'étalonnage. Pour cela, on utilise la **loi de Beer-Lambert** :

$$A = \epsilon l c \quad (1)$$

Remarque – Ne pas oublier la dilution des solutions de $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ dans les tubes à essais !

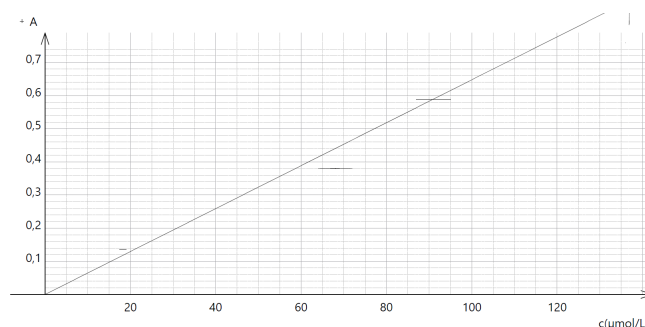


Figure 1 – Courbe d'étalonnage de l'échelle de teintes.

La courbe d'étalonnage est satisfaisant puisqu'il s'agit bien d'une droite linéaire. On en déduit la valeur du coefficient directeur de la courbe d'étalonnage :

$$\epsilon l = (6,5 \pm 0,5) \times 10^3 \text{ L/mol, à } \lambda_{max} = 474 \text{ nm.}$$

B/ Dosage du fer dans le vin blanc

Dans un erlenmeyer, on décolore aussi complètement que possible 20 mL de vin blanc sur deux spatulées de noir animal. On agite 5 min puis on filtre sur filtre plissé.

On verse 5 mL de ce vin dans un tube à essais identique à ceux utilisés pour l'échelle de teintes et on effectue les mêmes étapes de traitement.

En comparant la couleur de la solution obtenue avec l'échelle de teintes, on peut avoir une approximation de la concentration en fer de la solution (on vérifie également que la courbe d'étalonnage est pertinente car la couleur de la solution se situe dans l'échelle de teinte). Pour la déterminer précisément, on fait l'acquisition du spectre d'absorption de l'échantillon.

On utilise de nouveau la loi de Beer-Lambert, connaissant la valeur du maximum d'absorption et de ϵl grâce à la courbe d'étalonnage pour déterminer la concentration en fer dans le vin : $c(\text{Fe}) = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$.

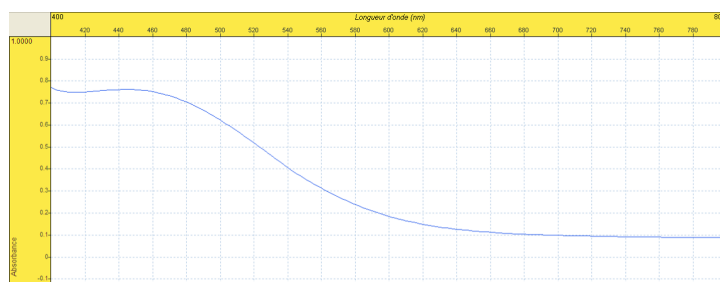


Figure 2 – Spectre d'absorption du vin traité.

II - Méthode des ajouts dosés

A/ Présentation

Définition – Méthode des ajouts dosés : méthode de dosage où l'on ajoute de faibles volumes (quelques microlitres) d'une solution de concentration connue à la solution à doser et l'on mesure après chaque ajout une grandeur physique **proportionnelle** à la concentration de l'espèce à doser.

Cette méthode est **non destructive**, tout comme le dosage par étalonnage. Elle est particulièrement intéressante si le composé à doser est dans un milieu complexe et la préparation de solutions étalons difficile.

Pour réaliser cette méthode, il faut d'une part déterminer le domaine de validité de la relation de proportionnalité entre la grandeur mesurée et la concentration. D'autre part, il faut s'assurer que l'on reste dans ce domaine au cours des ajouts.

On peut alors mesurer des grandeurs physiques de différentes natures : absorbance, émission, potentiel, ...

Considérons un exemple de dosage potentiométrique pour présenter cette technique.

Expérience – Dosage des ions iodures contenus dans le sel iodé, extrait du *BUP*, vol. 109 (p. 1427).

B/ Détermination de la teneur en iode d'un sel de table

Le sel de table étant majoritairement composé d'ions chlorure, une méthode de titrage des halogénures classique ne permettrait pas de déterminer la concentration en ions iodure c_{sel} . C'est pourquoi on utilise la méthode des ajouts dosés.

On réalise tout d'abord une solution contenant 10,0 g de sel iodé dans une fiole jaugée de 100 mL complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Au cours de la méthode, on mesure le potentiel de la solution grâce à un montage à deux électrodes : une électrode de référence et une électrode spécifique aux ions iodures. Le potentiel de la solution est alors donné par la **relation de Nikolski** :

$$E = K + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln[I^-] \quad (2)$$

Remarque – Bien que les électrodes spécifiques n'aient pas été vues en cours, on en manipule souvent une : l'électrode de verre lors des mesures de pH. Il s'agit d'une électrode spécifique des ions H^+ .

Bien que cette relation ressemble à la loi de Nernst, elle n'en est pas dérivée !

On peut alors calculer le potentiel de la solution au cours des ajouts d'une solution de NaI à la concentration $c_{NaI} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$:

$$E = K + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{c_{sel} V_0 + n c_{NaI} V_a}{V_0 + V_a} \right) \quad (3)$$

avec $V_0 = 20 \mu\text{L}$ le volume de la solution de sel initiale, V_a le volume d'un ajout et n le nombre d'ajouts effectués.

On trace alors la fonction $\exp \left(-E \frac{\mathcal{F}}{RT} \right) = f(n)$:

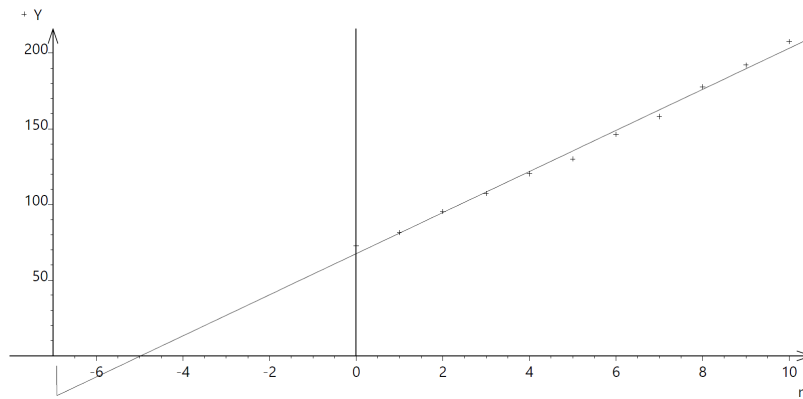


Figure 3 – Allure de la fonction $Y = \exp \left(-E \frac{\mathcal{F}}{RT} \right)$ en fonction du nombre d'ajouts n .

Il s'agit d'une fonction affine qui coupe l'axe des abscisses en $\frac{-c_{sel}V_0}{c_{NaI}V_a}$. On peut alors déterminer la teneur en ions iodure dans le sel de table.

On mesure : $\frac{c_{sel}V_0}{c_{NaI}V_a} = 5,0$. Donc

$$I = 10^{-6} \frac{c_{sel}V_0 M_{NaI}}{m_{sel}} \quad (4)$$

Application numérique – $I = 12,2 \text{ ppm}$.

Il s'agit de l'ordre de grandeur classique des sels iodés.

Conclusion

On a présenté dans ce cours deux méthodes de dosage. Ces méthodes sont non destructives et assez faciles à mettre en œuvre. Une troisième méthode de dosage est le titrage. Il s'agit cette fois d'une méthode destructive, mais également facile à mettre en œuvre. Elle est détaillée dans le cours "Titrages"