

## Analyse titrimétrique des confitures, des jus de fruits et de légumes et de leurs concentrés

D'intérêt pour:  
Denrées alimentaires et boissons  
A, G 7

### Résumé

Ce Bulletin décrit des méthodes d'analyse permettant la détermination des paramètres suivants: valeur pH, acide total titrable, alcalinité des cendres, indice de formol, acide sulfureux total, chlorure, sulfate, calcium et magnésium. Ces méthodes sont appropriées pour l'analyse des confitures, des jus de fruits et de légumes et de leurs concentrés.

### Appareils et accessoires

- Titrino ou  
Titrande avec Dosino ou Dosimat
- Agitateur magnétique
- Unité(s) interchangeable(s) (pour NaOH éventuellement avec flacon à réactif en PE 6.1608.040)
- Unitrode 6.0258.000, électrode de verre pH combinée avec diaphragme rodé fixe et capteur de température Pt 1000
- Électrode double à deux feuilles de Pt 6.0309.100
- Titrode Ag 6.0430.100
- Électrode ionique spécifique au calcium (Ca-EIS) 6.0508.110
- LL ISE Reference 6.0750.100, électrode de référence Ag/AgCl à double jonction avec diaphragme rodé fixe
- Câbles d'électrode 6.2104.020 et 6.2106.020
- Éventuellement imprimante et câble d'imprimante

## 1. Valeur pH

### Réactifs

- Solutions tampons pH = 4.0 et pH = 7.0 (Metrohm no. 6.2307.100 et 6.2307.110)

### Mesure

Calibrer l'électrode de verre pH combinée avec les solutions tampons pH = 4.0 et pH = 7.0. La tremper dans la confiture et relever la valeur pH lorsque la dérive est constante. Dans le cas de jus de fruits et de

légumes, effectuer la mesure dans l'échantillon non dilué, sous agitation.

La valeur pH est donnée avec une décimale.

## 2. Acide total titrable

### Réactifs

- $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

### Titration

#### a) Confitures

Ajouter 90 mL d'eau distillée à 10 g d'échantillon et faire chauffer jusqu'au début de l'ébullition. Après refroidissement, titrer avec  $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$  à pH = 8.5 utilisant le mode SET.

#### b) Jus de fruits et de légumes

Ajouter 40 mL d'eau distillée à 10 mL d'échantillon et faire chauffer jusqu'au début de l'ébullition. Après refroidissement, titrer avec  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  à pH = 8.5 utilisant le mode SET.

### Calculs

Le résultat est exprimé en meq./100 g (confitures) ou en meq./L (jus).

$$\text{a) meq./100 g} = \text{EP1} * \text{C01} / \text{C00}$$

$$\text{b) meq./L} = \text{EP1} * \text{C02} / \text{C00}$$

C00 = 10 [masse d'échantillon en g (a) ou volume d'échantillon en mL (b)]

C01 = 10 (facteur de conversion)

C02 = 1000 (facteur de conversion)

### 3. Alcalinité des cendres

#### Réactifs

- $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$

#### Préparation des échantillons et titrage

Réduire par ébullition 25 mL de jus dans un creuset en porcelaine dans l'étuve à 110 °C.

Après addition d'une goutte d'huile de paraffine, amorcer l'incinération sur une flamme, puis finalement réduire l'échantillon complètement en cendres dans un four à moufle à  $520 \pm 25 \text{ °C}$ . (Si des résidus noirs charbonneux sont encore présents, réduire les cendres après refroidissement avec un pilon, humidifier avec de l'eau distillée et répéter l'incinération dans le four à moufle. Répéter ces opérations jusqu'à ce que seules des cendres blanches subsistent.) Après refroidissement, rincer les cendres dans un bécher, tout d'abord avec 20 mL de  $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ , puis ensuite avec très peu d'eau distillée et faire chauffer finalement pendant 15 min au bain-marie.

Après refroidissement, titrer en retour à  $\text{pH} = 4.5$  avec  $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$  utilisant le mode SET.

#### Calculs

L'alcalinité des cendres est exprimé en meq./L avec une décimale.

$$\text{meq./L} = C01 * (A - B)$$

$$A = 20 \text{ [volume de } c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L ajouté en mL]}$$

$$B = \text{consommation de } c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L pour le titrage en retour en mL}$$

$$C01 = 4 \text{ (facteur de conversion)}$$

### 4. Indice de formol

#### Réactifs

- $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$
- $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Solution de formaldéhyde:  $w(\text{HCHO}) = 35\%$ , ajusté à  $\text{pH} = 8.5$  avec NaOH

#### Titrage

Pipetter 25 mL de jus dans un bécher et titrer avec  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  à  $\text{pH} = 8.5$  utilisant le mode SET. Ajouter sous agitation, 15 mL de solution de formaldéhyde et attendre 1 min, puis, dans un deuxième titrage SET, titrer l'acide libéré avec  $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$  de nouveau à  $\text{pH} = 8.5$  (EP1).

#### Calculs

L'indice de formol est exprimé comme mL de  $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$  par 100 mL de jus, sans décimale.

$$\text{Indice de formol} = EP1 * C01$$

$$C01 = 4 \text{ (facteur de conversion)}$$

### 5. Acide sulfureux total

#### Réactifs

- Solution d'iode/iodate: Dissoudre 0.5573 g de  $\text{KIO}_3$  (séchés à 150 °C au maximum) dans environ 700 mL d'eau distillée. Ajouter 3.5 g de KI et les dissoudre, puis compléter à 1 L avec de l'eau distillée.
- $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25\%$
- Solution de KI:  $w(\text{KI}) = 5\%$
- $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

#### Titrage

Mélanger 25 mL de jus (a) ou 10 g de confiture homogénéisée plus 50 mL d'eau distillée (b) dans un bécher avec 25 mL de  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$  et laisser reposer pendant 15 min. Ajouter ensuite 10 mL d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  ainsi que 10 mL de solution de KI et titrer avec la solution d'iode/iodate utilisant le mode MET  $I_{\text{pot}}$  ( $I_{\text{pot}} = 1 \text{ }\mu\text{A}$ ) et l'électrode double à deux feuilles de Pt.

#### Calculs

Le résultat est exprimé en mg/L  $\text{SO}_2$  (jus) ou en mg  $\text{SO}_2/100 \text{ g}$  (confitures).

$$\text{a) mg/L } \text{SO}_2 = EP1 * C01$$

$$\text{b) mg } \text{SO}_2/100 \text{ g} = EP1 * C02$$

$$C01 = 20 \text{ (facteur de conversion)}$$

$$C02 = 5 \text{ (facteur de conversion)}$$

### 6. Teneur en chlorure

#### Réactifs

- $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$
- $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$

#### Titrage

Pipetter 10 mL de jus, 15 mL d'eau distillée et 2 mL d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  dans un bécher. Titrer ensuite le chlorure avec  $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$  utilisant la Titrode Ag.

### Calculs

Le résultat est exprimé en mg/L  $\text{Cl}^-$  sans décimale.

1 mL de  $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$  correspond à 3.545 mg  $\text{Cl}^-$

$\text{mg/L Cl}^- = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$

$\text{C00} = 10$  (volume d'échantillon en mL)

$\text{C01} = 3.545$

$\text{C02} = 1000$  (facteur de conversion)

## 7. Teneur en sulfate

### Réactifs

- $c(\text{BaCl}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$ : Dissoudre 12.34 g de  $\text{BaCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  (99%) dans  $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$  et compléter à 1 L.
- $c(\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$ : Mettre en suspension 19.4 g d'acide éthylèneglycol-bis-(2-aminoéthyl)-tétraacétique dans environ 200 mL d'eau distillée. Sous agitation, ajouter  $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/L}$ , jusqu'à ce que la dissolution soit complète. Après refroidissement, compléter à 1 L avec de l'eau distillée.
- Standard de Ca:  $c(\text{CaCl}_2) = 0.1 \text{ mol/L}$  (Metrohm no. 6.2301.070)
- Solution tampon pH = 10: Dissoudre 9 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et 60 mL de  $w(\text{NH}_3) = 25\%$  dans de l'eau distillée et compléter à 1 L.
- $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$

### Titration

Ajouter 30 mL d'eau distillée à 20 mL de jus et, si nécessaire, ajuster la valeur pH à 3.5 avec HCl. Ajouter ensuite 0.5 mL de standard de Ca ainsi que 5.00 mL de solution de  $\text{BaCl}_2$  et laisser réagir, sous agitation, pendant 3 min. Ajouter 10 mL de solution tampon pH = 10 et titrer avec  $c(\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$  utilisant le mode MET et la Ca-EIS.

On obtient deux points d'équivalence: EP1 correspond à Ca, la différence entre EP1 et EP2 à l'excès de Ba.

Tout d'abord il faut déterminer la consommation d'EGTA pour le  $\text{BaCl}_2$ . Pour cela un échantillon à blanc (sans sulfate) est préparé et titré d'une façon identique. Cette consommation à blanc est enregistrée comme variable commune C31 dans le titre.

### Calculs

Le résultat est exprimé en g/L de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  avec une décimale.

1 mL de  $c(\text{EGTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$  correspond à 8.713 mg  $\text{K}_2\text{SO}_4$

$\text{RS1} = \text{EP2} - \text{EP1}; \text{mL}$

$\text{RS2} = \text{g/L K}_2\text{SO}_4 = (\text{C31} - \text{RS1}) * \text{C01} / \text{C00}$

$\text{C00} = 20$  (volume d'échantillon en mL)

$\text{C01} = 8.713$

$\text{C31} =$  consommation à blanc en mL [utiliser la même quantité de  $c(\text{BaCl}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$  que pour l'échantillon (5.00 mL)!]

## 8. Calcium et magnésium

Dans ces produits alimentaires, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ne sont pas tous libres, certains sont complexés à des constituants organiques. Pour la détermination des teneurs totales, il est alors nécessaire de réaliser une incinération.

### Réactifs

- Réactif de titrage:  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$  dans  $c(\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- Solution complexante auxiliaire:  $c(\text{acétylacétone}) = 0.1 \text{ mol/L}$  dans  $c(\text{TRIS}) = 0.2 \text{ mol/L}$  [TRIS = tris(hydroxyméthyl)-aminométhane]
- $w(\text{HCl}) = 20\%$  et  $w(\text{NaOH}) = 20\%$

### Préparation des échantillons et titrage

Pipetter 25 mL de jus dans un creuset en porcelaine et réduire par ébullition dans l'étuve à 120 °C. Porter ensuite au rouge dans un four à moufle à 600 °C, jusqu'à ce que seules des cendres blanches subsistent. Après refroidissement, ajouter 2 mL d'HCl, faire chauffer, afin de mettre les cendres en solution et rincer avec de l'eau distillée dans un bécher. Ajuster la valeur pH de cette solution à 8.5 avec NaOH. Ajouter 20 mL de solution complexante auxiliaire et titrer avec  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$  utilisant la Ca-EIS.

On obtient deux points d'équivalence: EP1 correspond à Ca, la différence entre EP1 et EP2 à Mg.

### Calculs

Les résultats sont exprimés en mg/L sans décimale.

1 mL de  $c(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.05 \text{ mol/L}$  correspond à  
2.004 mg  $\text{Ca}^{2+}$  ou  
1.261 mg  $\text{Mg}^{2+}$

$\text{mg/L Ca}^{2+} = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C03} / \text{C00}$

$\text{mg/L Mg}^{2+} = (\text{EP2} - \text{EP1}) * \text{C02} * \text{C03} / \text{C00}$

$\text{C00} = 25$  (volume s'échantillon en mL)

$\text{C01} = 2.004$

$\text{C02} = 1.261$

$\text{C03} = 1000$  (facteur de conversion)

### Remarque

Dans les confitures, les teneurs en calcium et magnésium sont exprimés en mg/100 g. Dans ces cas, 25 g d'échantillon homogénéisé sont réduits en cendres. Pour les calculs, on a alors:

C00 = 25 (masse d'échantillon en g)

C03 = 100 (facteur de conversion)

### Figures

```
'pa
736 GP Titrimo           04268  736.0011
date 10-01-01           time 13:40    12
SET pH                   SET
parameters
>SET1
  EP at pH                8.50
  dynamics                7.8
  max.rate                10.0 ml/min
  min.rate                25.0 µl/min
  stop crit:              drift
  stop drift              20 µl/min
>SET2
  EP at pH                OFF
>titration parameters
  titr.direction:        auto
  pause 1                 0 s
  start V:                OFF
  pause 2                 0 s
  extr.time               0 s
  dos.element:            internal D0
  meas.input:             1
  temperature             25.0 °C
>stop conditions
  stop V:                 abs.
  stop V                  10 ml
  filling rate            max. ml/min
>statistics
  status:                 OFF
>preselections
  conditioning:           OFF
  req.ident:              OFF
  req.smpl size:          OFF
  activate pulse:         OFF
=====
```

**Fig. 1:** Rapport des paramètres du Titrimo pour la détermination de l'acide total titrable et de l'indice de formol (titrage SET à pH = 8.5).

```
'pa
736 GP Titrimo           04268  736.0011
date 15-01-02           time 15:13    10
SET pH                   SET
parameters
>SET1
  EP at pH                4.50
  dynamics                3.8
  max.rate                10.0 ml/min
  min.rate                25.0 µl/min
  stop crit:              drift
  stop drift              20 µl/min
>SET2
  EP at pH                OFF
>titration parameters
  titr.direction:        auto
  pause 1                 0 s
  start V:                OFF
  pause 2                 0 s
  extr.time               0 s
  dos.element:            internal D0
  meas.input:             1
  temperature             25.0 °C
>stop conditions
  stop V:                 abs.
  stop V                  10 ml
  filling rate            max. ml/min
>statistics
  status:                 OFF
>preselections
  conditioning:           OFF
  req.ident:              OFF
  req.smpl size:          OFF
  activate pulse:         OFF
=====
```

**Fig. 2:** Rapport des paramètres pour la détermination de l'alcalinité des cendres (titrage SET à pH = 4.5).

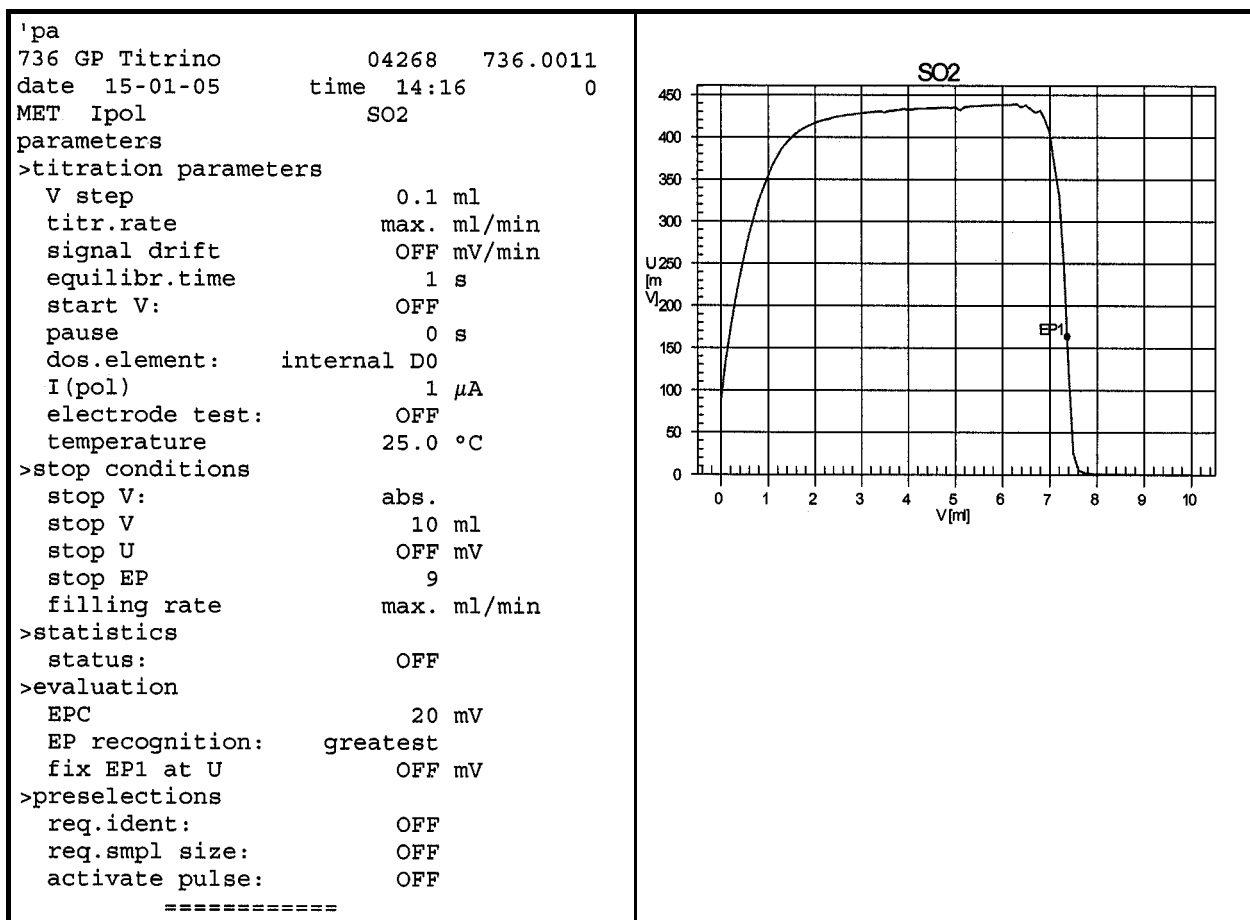
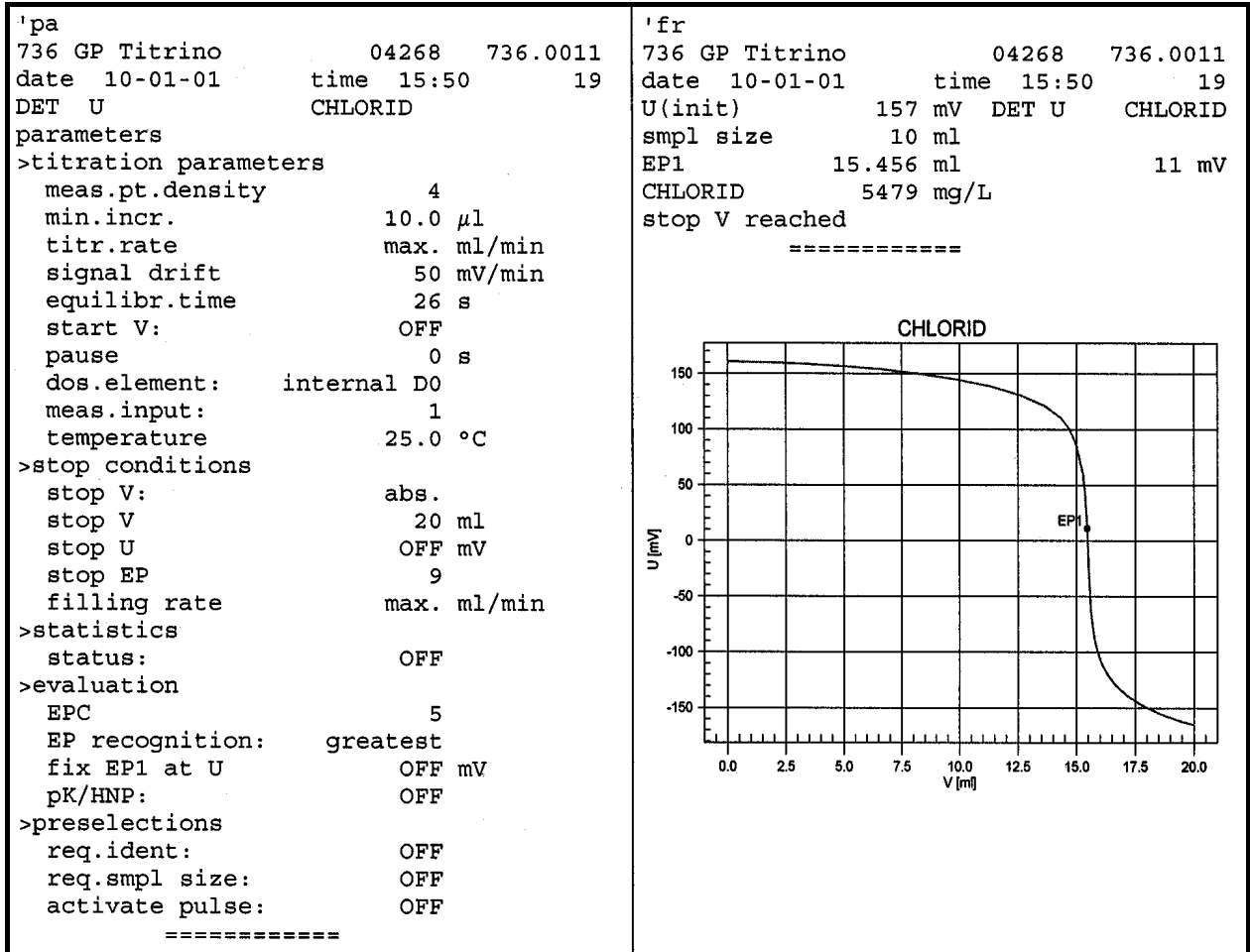


Fig. 3: Rapport des paramètres et courbe de titrage pour la détermination de l'acide sulfureux total.



**Fig. 4:** Rapport des paramètres, rapport des résultats et courbe de titrage pour la détermination du chlorure dans du jus de tomates.

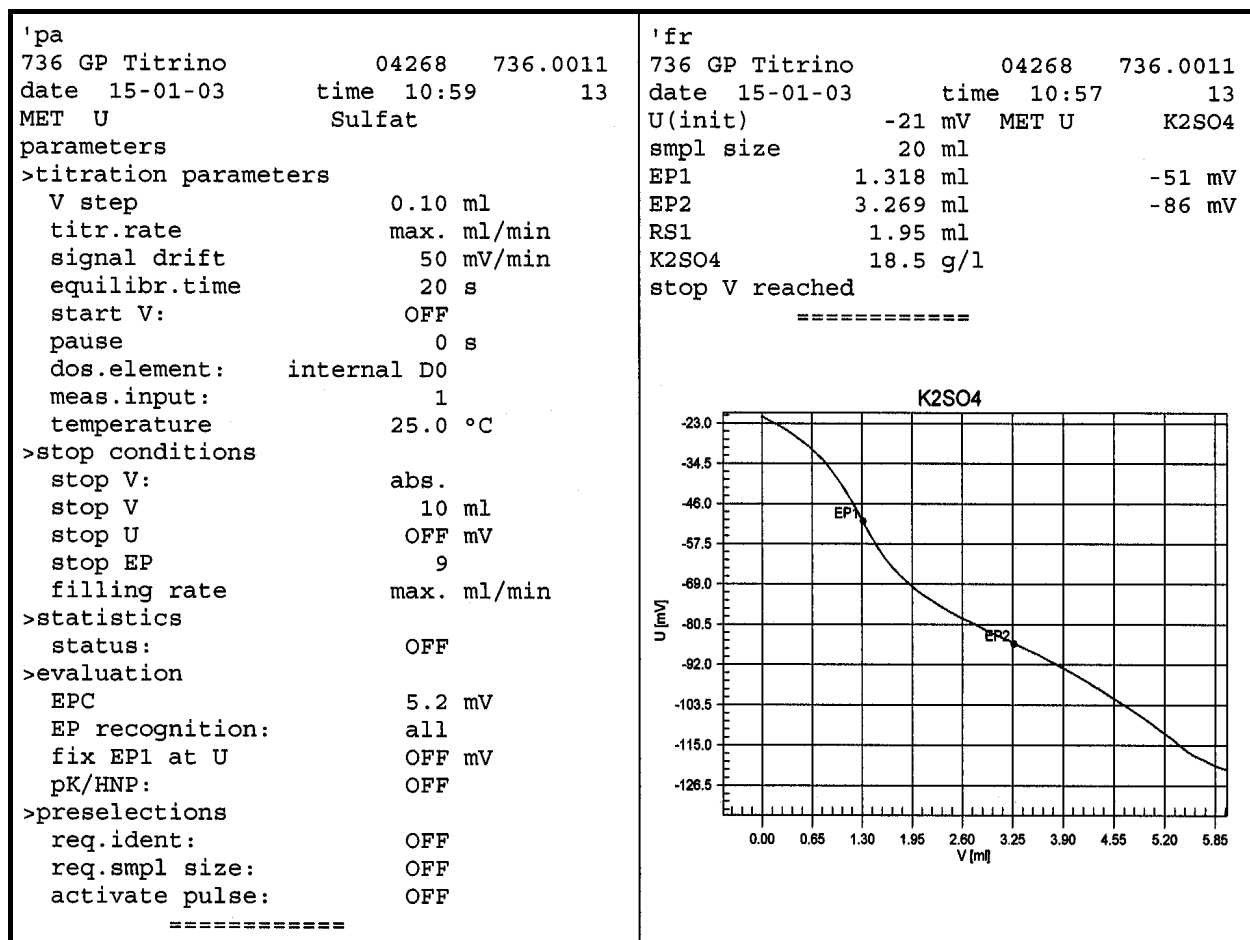


Fig. 5: Rapport des paramètres, rapport des résultats et courbe de titrage pour la détermination du sulfate dans du jus de raisin.

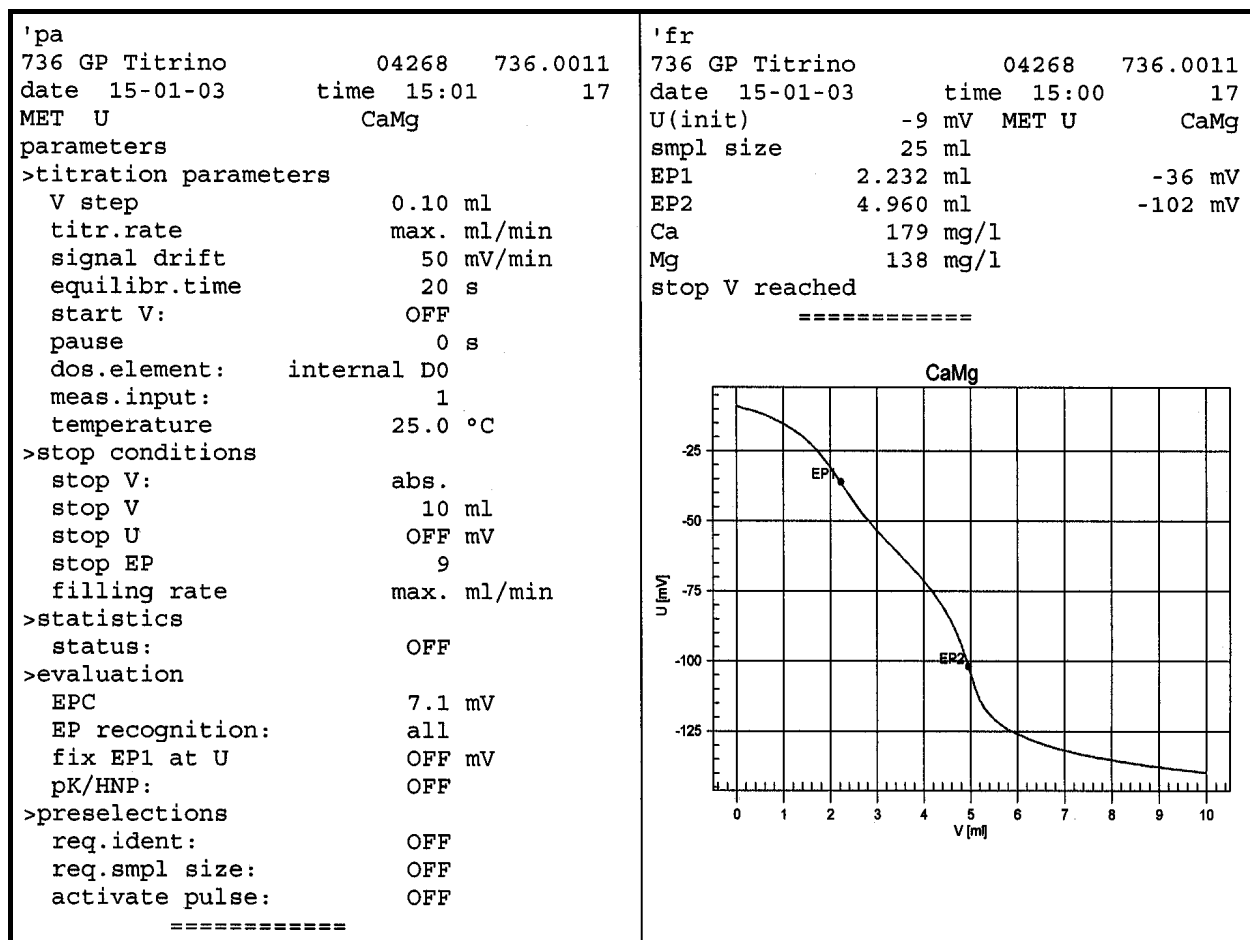


Fig. 6: Rapport des paramètres, rapport des résultats et courbe de titrage pour la détermination du calcium et du magnésium dans du jus de pamplemousse.