



HAL
open science

Intérêt de la méthode des ajouts dosés en spectroscopie UV-Visible d'absorption et d'émission : application aux boissons Tonic Partie 4 : dosage de la quinine dans le Pink Tonic Schweppes®

Jonathan Piard, Srivaidehi Sripathy

► To cite this version:

Jonathan Piard, Srivaidehi Sripathy. Intérêt de la méthode des ajouts dosés en spectroscopie UV-Visible d'absorption et d'émission : application aux boissons Tonic Partie 4 : dosage de la quinine dans le Pink Tonic Schweppes®. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie, 2022. hal-03929583

HAL Id: hal-03929583

<https://hal.science/hal-03929583>

Submitted on 11 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Intérêt de la méthode des ajouts dosés en spectroscopie UV-Visible d'absorption et d'émission : application aux boissons Tonic

Partie 4 : dosage de la quinine dans le Pink Tonic Schweppes®⁽¹⁾

par Jonathan PIARD

Département de chimie

ENS Paris-Saclay - 91190 Gif-sur-Yvette

jonathan.piard@ens-paris-saclay.fr

et Srivaidehi SRIPATHY

Institut Georges Charpak

Université Paris-Saclay - 91400 Orsay

srivaidehi.sripathy@universite-paris-saclay.fr

CETTE ÉTUDE a pour but de mettre en exergue la pertinence de l'utilisation de la méthode des ajouts dosés dans le cas du dosage de la quinine dans des boissons Tonic et permettre de discuter avec les étudiant-e-s des effets de la matrice et des conditions de préparations de l'échantillon sur l'exactitude de la valeur obtenue pour la concentration en quinine. Pour cela, il est proposé d'analyser les résultats du dosage de plusieurs boissons Tonic par les méthodes de la droite d'étalonnage externe et des ajouts dosés tant en spectroscopie d'absorption que d'émission sans dilution des échantillons. Cet article constitue la dernière partie de l'étude et s'attache à montrer la nécessité de l'utilisation de la méthode des ajouts dosés en émission pour doser la quinine dans le Pink Tonic Schweppes®.

1. LE PINK TONIC SCHWEPPEs® C'EST QUOI ?

Le Pink Tonic Schweppes® est, selon une description sur Internet [1], « un tonic fruité élaboré à base de groseille, faible en calories (avec un taux de sucre inférieur à 43 g/l) [...] aux saveurs de cassis et moins amer ». Comme le Schweppes®, il est vendu en bouteille PET ou canette. La composition indiquée sur l'étiquette de ce Tonic est la suivante : eau gazéifiée, sucre, arômes naturels, acidifiant acide citrique, colorant anthocyanes, concentrés de carotte et carthame, édulcorant glycosides de stéviol, arôme quinine. La groseille et le cassis mentionnés dans la description se retrouvent dans la composition avec la présence de molécules de la famille des anthocyanes qui donnent

(1) *NDLR* : la partie 1 de cet article est parue dans *Le Bup* n° 1044 en mai 2022 (p. 527-546) ; la partie 2 est parue dans *Le Bup* n° 1045 en juin 2022 (p. 667-683) ; la partie 3 est parue dans *Le Bup* n° 1046 en juillet/août/septembre 2022 (p. 775-794).

la couleur rose (Pink) à ce tonic (cf. figure 1). Comme dans le cas du Schweppes® (Tonic A), la composition indique la présence de quinine, toutefois la description mentionne un goût moins amer ce qui laisse penser que sa concentration est moindre par rapport au premier cité. Sous irradiation UV (365 nm), on retrouve l'émission bleue caractéristique de la quinine (cf. figure 1), mais celle-ci s'avère nettement plus faible que dans le cas des boissons tonic classiques pour deux raisons :

- ◆ les colorants anthocyanes filtrent les UV ;
- ◆ la concentration en quinine est assez faible (comme nous le verrons dans la suite).

Le pH du Pink Tonic Schweppes® a été mesuré à 2,3 par pH-métrie. À ce pH, la quinine est à 100 % sous la forme QH_2^{2+} (cf. partie 1).



Figure 1 - Image du Pink Tonic Schweppes® sous lumière blanche et lumière UV (365 nm).

2. ABSORPTION VS FLUORESCENCE

L'interaction de la lumière avec une molécule peut conduire à l'absorption de photons : la molécule est alors excitée. L'ensemble des processus intervenant suite à l'excitation d'une molécule à partir de son état fondamental est décrit dans le diagramme de Perrin-Jablonski (cf. figure 2).

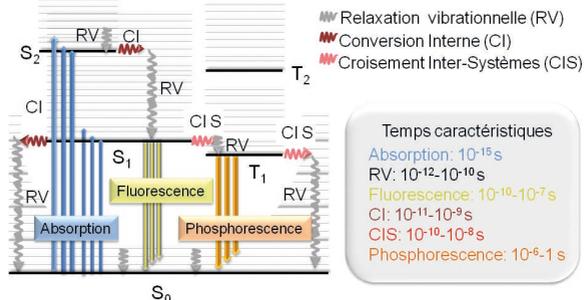


Figure 2 - Diagramme de Perrin-Jablonski [2, 5].

La fluorescence est un processus d'émission de lumière spontanée intervenant lors du retour à l'état fondamental S_0 d'une molécule à partir d'un état excité singulier S_1 . Elle est caractérisée par l'émission très rapide d'un photon, car le processus s'effectue entre deux états de même multiplicité de spin. L'émission de fluorescence est en compétition avec des processus non radiatifs également très rapides de conversion intersystèmes (CIS) et de conversion interne (CI). La fluorescence est à distinguer de la phosphorescence pour laquelle l'émission de lumière spontanée résulte du retour à l'état fondamental à partir d'un état excité triplet $T_1 \rightarrow S_0$.

La spectroscopie de fluorescence ou spectrofluorimétrie est un phénomène physique possédant une très bonne sensibilité de détection en comparaison de la spectroscopie d'absorption. En conséquence, de très faibles quantités de quinine peuvent être détectées par spectrofluorimétrie. Dans le cas du spectrofluorimètre Cary Eclipse (Varian) utilisé pour cette étude, la limite de détection est estimée à 10^{-10} - 10^{-12} mol · L⁻¹ selon les espèces par le constructeur (contre 10^{-6} - 10^{-7} mol · L⁻¹ par spectroscopie UV-Visible par exemple).

Par ailleurs, des perturbations liées au milieu peuvent se retrouver dans ces deux types de spectroscopie. En spectrophotométrie d'absorption UV-Visible, la présence de certaines espèces possédant des groupements chromophores peut augmenter (effet hyperchrome) ou diminuer (effet hypochrome) l'absorbance à la longueur d'onde d'analyse. Des déplacements et/ou des modifications de la forme des spectres d'absorption peuvent également avoir lieu. En spectrofluorimétrie, des espèces physico-chimiques peuvent induire une augmentation (exaltation) ou une diminution (inhibition) de l'émission de fluorescence à la longueur d'onde d'analyse. Des déplacements et/ou des modifications de la forme des spectres d'émission peuvent également avoir lieu. L'intensité de fluorescence est généralement beaucoup plus sensible que l'absorption aux effets de matrice ce qui peut être plus problématique dans le cas de dosage d'espèces en solution. La fluorescence permet donc d'avoir accès à des concentrations plus faibles en espèce, mais s'avère plus sensible aux effets de milieu.

3. NOTION DE SPECTRE D'EXCITATION

3.1. Définitions

3.1.1. Spectre d'émission

Un spectre d'émission consiste à exciter l'échantillon à une longueur d'onde λ_{exc} fixée et à tracer l'intensité de fluorescence I_f pour plusieurs longueurs d'onde d'émission λ_{em} : $I_f = f(\lambda_{\text{em}})$. La longueur d'onde d'excitation λ_{exc} est choisie au sein d'une bande d'absorption conduisant à la fluorescence et l'on pourra choisir le maximum d'absorption ($\lambda_{\text{max}}(\text{abs})$), mais cela n'est pas une obligation. Pour déterminer

les bandes d'absorption, on peut soit se référer à la littérature ou enregistrer le spectre d'absorption. Plusieurs spectres d'émission peuvent être tracés pour différentes longueurs d'excitation λ_{exc} .

3.1.2. Spectre d'excitation

Un spectre d'excitation consiste pour une longueur d'émission donnée λ_{em} à tracer l'intensité de fluorescence I_f pour plusieurs longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} . La longueur d'onde d'émission est choisie au sein d'une bande de fluorescence et l'on choisit généralement celle-ci au maximum de fluorescence ($\lambda_{\text{max}}(\text{fluo})$). Plusieurs spectres d'excitation peuvent être tracés pour différentes longueurs d'émission λ_{em} .

Les spectres d'excitation représentent la contribution du spectre d'absorption à l'émission de fluorescence. Ceux-ci peuvent donc permettre de déterminer les bandes d'absorption conduisant à la fluorescence.

3.2. Intérêt du spectre d'excitation

Lorsque le milieu n'est constitué que d'une seule espèce fluorescente, le spectre d'excitation correspond au spectre d'absorption. Toutefois, dans des cas plus complexes comme la présence de plusieurs espèces (deux fluorescentes ou une espèce fluorescente et une espèce non fluorescente par exemple), le spectre d'excitation diffère du spectre d'absorption et présente alors tout son intérêt. En effet, dans le cas d'un mélange d'espèces, l'analyse du ou des spectres d'excitation peut permettre d'identifier la contribution de plusieurs espèces aux spectres d'absorption et d'émission. Ainsi, dans le cas où un échantillon est constitué d'un mélange entre une espèce fluorescente (F) et une espèce non fluorescente (NF), l'enregistrement du spectre d'excitation permet d'avoir accès à la contribution dans le spectre d'absorption de l'espèce F. L'exemple d'un mélange d'une espèce F de couleur jaune et fluorescence verte et d'une espèce NF de couleur orange non fluorescente est donné sur la figure 3 (cf. page ci-contre).

4. SPECTRES D'ABSORPTION, D'ÉMISSION ET D'EXCITATION DU PINK TONIC SCHWEPPE®

Les spectres d'absorption, d'émission de fluorescence et d'excitation d'une solution de Pink Tonic Schweppes® non diluée (*i.e.* issue directement de la bouteille) sont donnés sur la figure 4 (cf. page ci-contre). Le spectre d'absorption est très différent du spectre obtenu pour les boissons Tonic. En effet, la présence de la quinine (en faible concentration) est totalement masquée par la présence du/des colorant(s) rose(s) (anthocyanes) en absorption. Ceci rend donc impossible la détermination de la concentration en quinine par absorption tant par la méthode de la droite d'étalonnage externe que la méthode des ajouts dosés. L'émission de fluorescence par excitation à 390 nm est quant à elle observable de manière notable dans des conditions expérimentales différentes

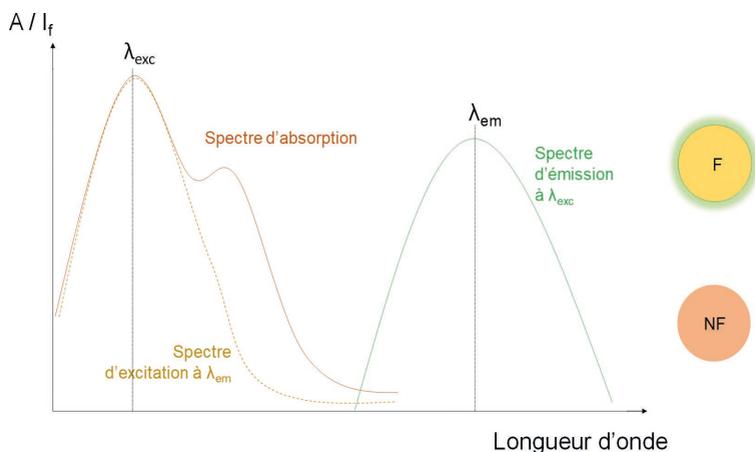


Figure 3 - Spectres d'absorption, d'émission et d'excitation pour un mélange constitué d'une espèce fluoresscente F (couleur jaune et fluorescence verte) et d'une espèce non fluoresscente NF (couleur orange).

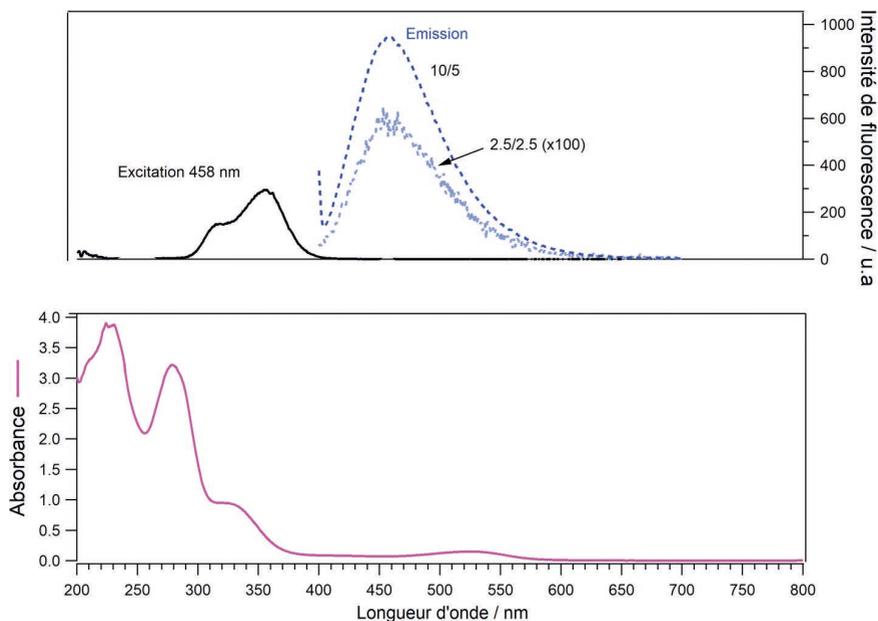


Figure 4 - Spectres d'absorption, d'émission de fluorescence ($\times 100$) et d'excitation d'une solution de Schweppes[®] non diluée ($\lambda_{exc} = 390\text{ nm}$; fente 2,5 nm/2,5 nm ; détecteur 650 V pour les spectres d'émission et d'excitation - $\lambda_{em} = 458\text{ nm}$ pour le spectre d'excitation). Le spectre d'émission pour $\lambda_{exc} = 390\text{ nm}$; fente 10 nm/5,0 nm ; détecteur 630 V) est également mentionné.

des autres boissons Tonic ($\lambda_{exc} = 390 \text{ nm}$; fente $10 \text{ nm} / 5,0 \text{ nm}$; détecteur 630 V). Pour des conditions identiques à celles des autres boissons Tonic ($\lambda_{exc} = 390 \text{ nm}$; fente $2,5 \text{ nm} / 2,5 \text{ nm}$; détecteur 650 V), la fluorescence s'avère très faible ce qui montre bien la présence d'une faible concentration en quinine. Le maximum d'émission est évalué à 458 nm . La matrice du Pink Tonic Schweppes® induit donc un léger déplacement bathochrome de la bande d'émission par rapport au Schweppes® classique (450 nm). Le spectre d'excitation permet de retrouver le spectre d'absorption de la quinine et indique donc que la fluorescence est bien due à cette molécule dans cette boisson. On se retrouve dans le même cas que celui explicité dans le sous-paragraphe 3.2. avec une espèce non fluorescente (les anthocyanes) et une espèce fluorescence (la quinine) présentes au sein du même milieu. Alors que les deux espèces contribuent au spectre d'absorption, seule la quinine contribue en revanche au spectre d'excitation.

Il apparaît donc que la spectroscopie d'absorption UV-Visible ne peut être utilisée pour déterminer la concentration en quinine dans le Pink Tonic Schweppes®. Seule la fluorimétrie permet d'avoir accès à celle-ci et s'avère d'autant plus pertinente que la concentration en quinine est très faible. La très faible limite de détection de la fluorescence peut donc ici être mise à profit. Les méthodes de la droite d'étalonnage externe et des ajouts dosés en fluorimétrie ont donc été mises en œuvre. Toutefois, dans le cas du Pink Tonic Schweppes® – contrairement aux autres boissons Tonic sans colorant additionnel – il n'est pas possible d'isoler dans le spectre d'absorption la contribution uniquement due à la quinine. Ceci empêche donc de pouvoir évaluer l'influence de la matrice sur le rendement quantique de fluorescence et rend donc certainement moins pertinente la méthode de la droite d'étalonnage externe (cf. parties 2 et 3). À cela s'ajoute le fait qu'à la longueur d'onde d'excitation (390 nm), une partie du colorant rose est susceptible d'absorber et de jouer le rôle de filtre.

Dans la suite, nous proposons néanmoins de réaliser la méthode de la droite d'étalonnage externe tant en fluorescence qu'en absorption en ayant bien conscience que les résultats issus de celles-ci seront erronés. Toutefois, nous souhaitons comparer ces résultats avec ceux issus de la méthode des ajouts dosés en émission en évaluant l'écart relatif entre ces valeurs. La méthode des ajouts dosés est rendue impossible par la faible concentration des ajouts et l'absence d'évolution notable des spectres d'absorption (cf. figure 10, pages suivantes).

5. MÉTHODE DE LA DROITE D'ÉTALONNAGE EXTERNE

5.1. Mode opératoire

Pour réaliser les droites d'étalonnage, des solutions en H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ont été utilisées pour les courbes d'étalonnage de la quinine en milieu acide. Le volume initial de solvant est pris égal à $2,5 \text{ mL}$ (prélevé au moyen d'une micropipette) et ajouté dans une cuve spectrophotométrique à quatre faces transparentes (pour pouvoir réaliser à

la fois les mesures en absorbance et fluorescence simultanément). Des ajouts de 10 μL d'une solution à $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en sulfate de quinine (19 mg dans 250 mL de solvant ; $M = 391,47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les concentrations en quinine ($M = 324 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) sont comprises entre 0 et $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Après chaque ajout (*i.e.* pour chaque concentration en quinine), un spectre d'absorption entre 200 et 800 nm a été enregistré ainsi que deux spectres d'émission entre 400 et 700 nm dans les conditions suivantes :

- ◆ **Conditions 1 :** $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$; fente 10 nm / 5 nm ; détecteur 630 V ;
- ◆ **Conditions 2 :** $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; fente 5 nm / 2,5 nm ; détecteur 650 V.

Les droites d'étalonnage externe en absorption et fluorescence ont été respectivement tracées à 345 nm ($A(345 \text{ nm}) = f(C)$) et 455 nm ($I_f(455 \text{ nm}) = f(C)$) dans les deux conditions.

5.2. Résultats

Les spectres d'absorption et d'émission obtenus dans le cas de la méthode de la droite d'étalonnage pour le Pink Tonic Schweppes® sont donnés respectivement sur les figures 5 (cf. ci-dessous), 7 et 8 (cf. page ci-après). Les droites d'étalonnage externe correspondantes sont représentées sur les figures 6 et 9 (cf. page ci-après). De nouvelles droites (par rapport à celles de la partie 2) sont nécessaires dans le cas du Pink Tonic Schweppes®, car la concentration en quinine est nettement plus faible que dans les boissons Tonic classiques (cf. partie 3).

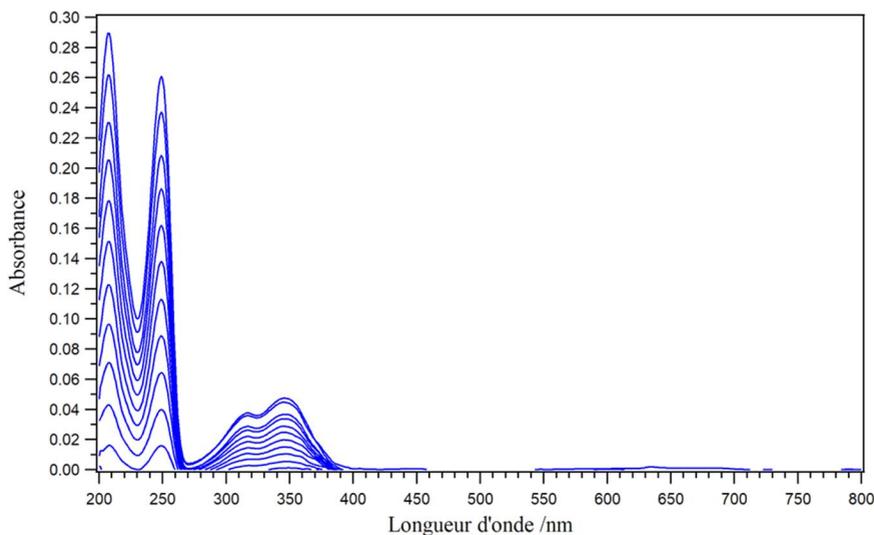


Figure 5 - Spectres d'absorption pour différentes concentrations (0 à $8,4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en quinine dans H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

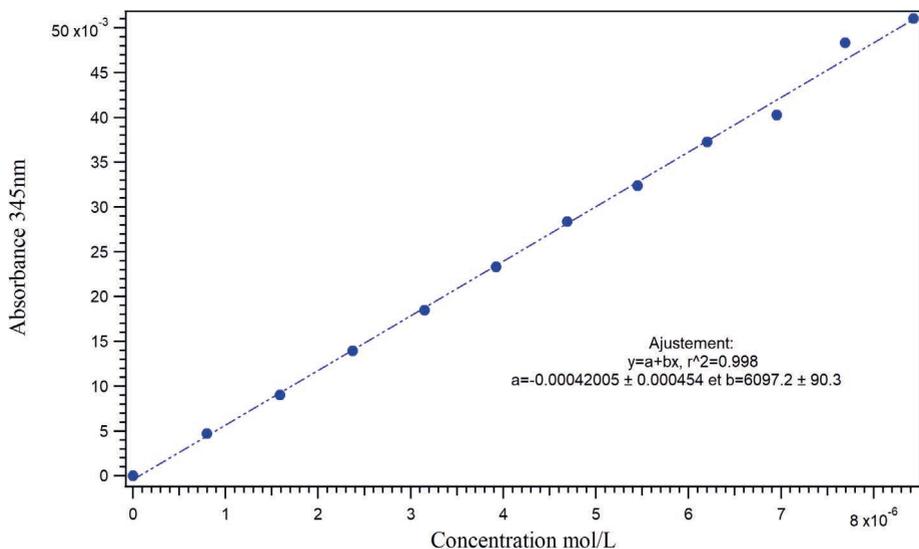


Figure 6 - Droite d'étalonnage externe en absorbance pour le sulfate de quinine dans H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le suivi a été réalisé à 345 nm . Les courbes en pointillés correspondent aux meilleurs ajustements trouvés.

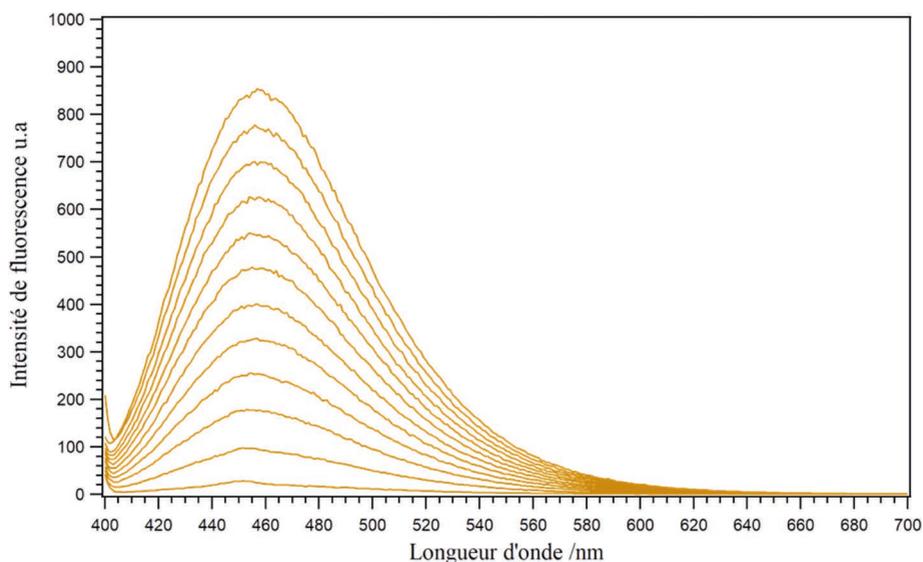


Figure 7 - Spectres d'émission pour différentes concentrations (0 à $8,4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en quinine dans H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$; fente $10 \text{ nm}/5 \text{ nm}$; détecteur 630 V).

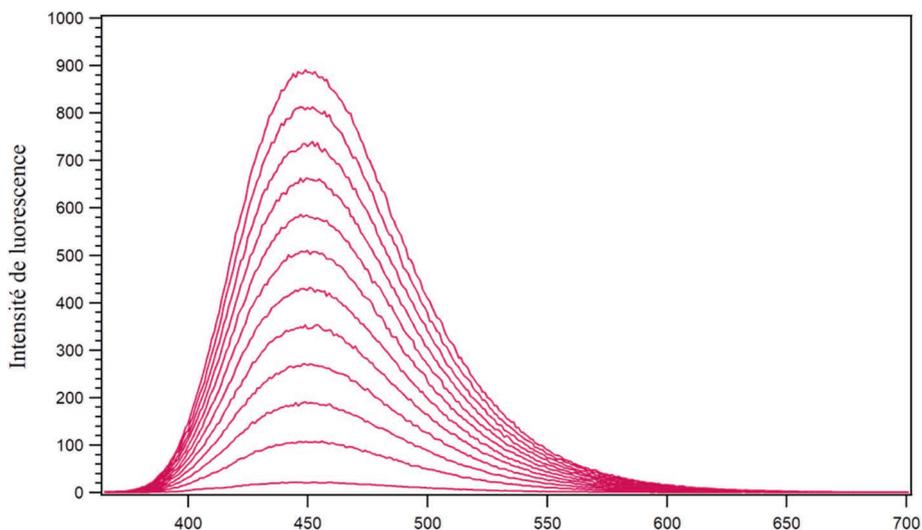


Figure 8 - Spectres d'émission pour différentes concentrations (0 à $8,4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en quinine dans H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; fente $5 \text{ nm}/2,5 \text{ nm}$; détecteur 650 V).

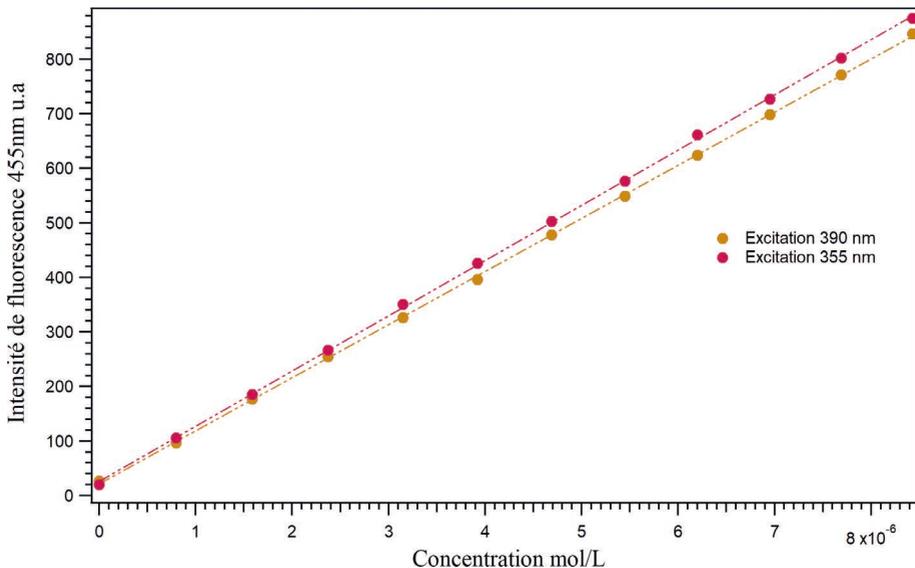


Figure 9 - Droite d'étalonnage externe en émission de fluorescence pour le sulfate de quinine H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans les conditions 1 ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$; fente $10 \text{ nm}/5 \text{ nm}$; détecteur 630 V) et conditions 2 ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; fente $5 \text{ nm}/2,5 \text{ nm}$; détecteur 650 V). Le suivi a été réalisé à 455 nm . Les courbes en pointillés correspondent aux meilleurs ajustements trouvés.

6. MÉTHODE DES AJOUTS DOSÉS

6.1. Mode opératoire

Pour réaliser la méthode des ajouts dosés, le volume initial de Pink Tonic Schweppes® est pris égal à 2,5 mL (prélevé au moyen d'une micropipette) et ajouté dans un cuve spectrophotométrique à quatre faces transparentes (pour pouvoir réaliser à la fois les mesures en absorbance et fluorescence simultanément). Des ajouts de 10 μL d'une solution à $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en sulfate de quinine (19 mg dans 250 mL de solvant ; $M = 391,47 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-10}$. Dix ajouts au maximum sont réalisés pour un volume total de 100 μL qui est donc largement inférieur au volume initial de Pink Tonic Schweppes® (2500 μL) et permet donc de négliger la dilution. Le ΔC est évalué à $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Après chaque ajout (*i.e.* pour chaque concentration en quinine), un spectre d'absorption entre 200 et 800 nm a été enregistré ainsi que deux spectres d'émission entre 400 et 700 nm dans les conditions suivantes :

- ◆ Conditions 1 : $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$; fente 10 nm / 5 nm ; détecteur 630 V ;
- ◆ Conditions 2 : $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; fente 5 nm / 2,5 nm ; détecteur 650 V.

Les droites des ajouts dosés en absorption et fluorescence ont été respectivement tracées à 345 nm ($A(345 \text{ nm}) = f(\Delta C)$) et 455 nm ($I_f(455 \text{ nm}) = f(\Delta C)$) dans les deux conditions.

6.2. Résultats

Les spectres d'absorption obtenus dans le cas de la méthode des ajouts dosés pour le Pink Tonic Schweppes® sont donnés sur la figure 10 (cf. page ci-contre). La droite des ajouts dosés correspondante n'est pas représentée, car inexploitable. Il est néanmoins possible d'observer que l'ajout de quinine ne modifie que de manière très minime le spectre d'absorption. Ceci est cohérent avec le fait que le colorant rose est en quantité nettement plus importante que la quinine. Les spectres d'émission obtenus dans le cas de la méthode des ajouts dosés pour le Pink Tonic Schweppes® sont donnés sur les figures 11 et 12 (cf. pages ci-contre et ci-après).

7. CONCENTRATION EN QUININE DANS LE PINK TONIC SCHWEPPE®

Dans le cas des mesures en spectrofluorimétrie, il est préférable de réaliser toutes les mesures le même jour pour éviter des fluctuations du signal de fluorescence à cause de différence de constante d'appareil. La comparaison des concentrations de quinine dans ce paragraphe est donc issue de mesures réalisées le même jour sur la même solution de Pink Tonic Schweppes®. L'ensemble des résultats est reporté dans le tableau 1 (cf. pages ci-après) pour la méthode de la droite d'étalonnage externe. Dans celui-ci l'absorbance et l'intensité de fluorescence du Pink Tonic Schweppes® sont notées respectivement A_{PTS} et $I_{f,\text{PTS}}$.

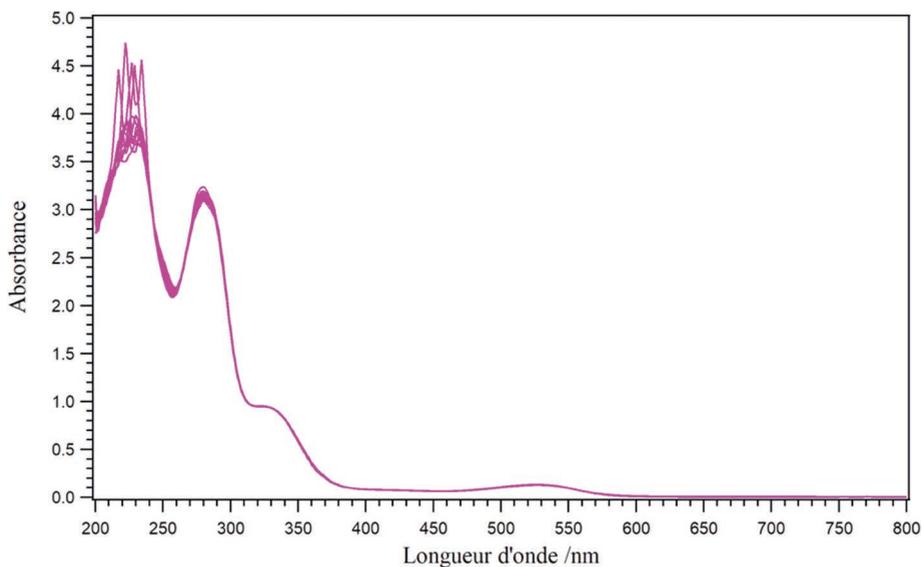


Figure 10 - Spectres d'absorption pour différents ajouts de quinine ($\Delta C = 8,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans le Pink Tonic Schweppes®.

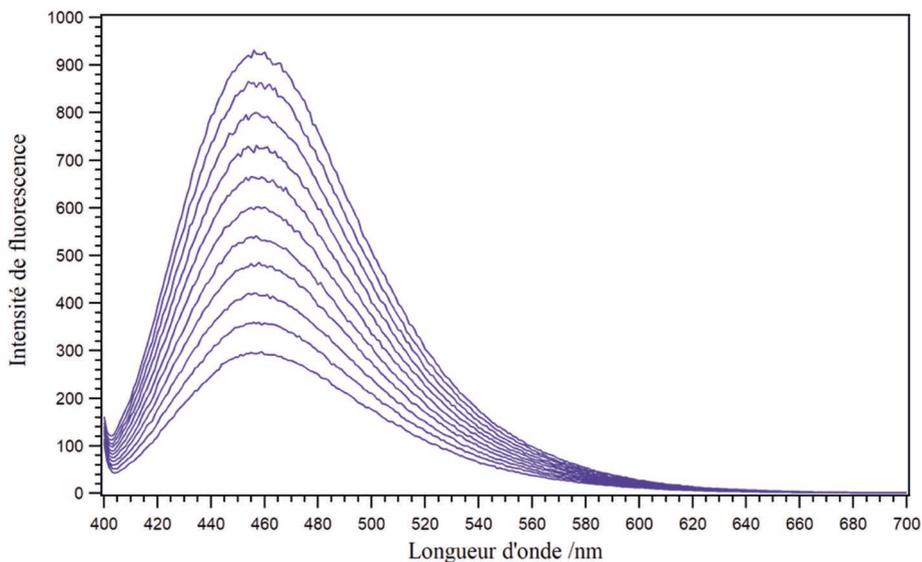


Figure 11 - Spectres d'émission pour différents ajouts de quinine ($\Delta C = 8,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans le Pink Tonic Schweppes® ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$; fente $10 \text{ nm}/5 \text{ nm}$; détecteur 630 V).

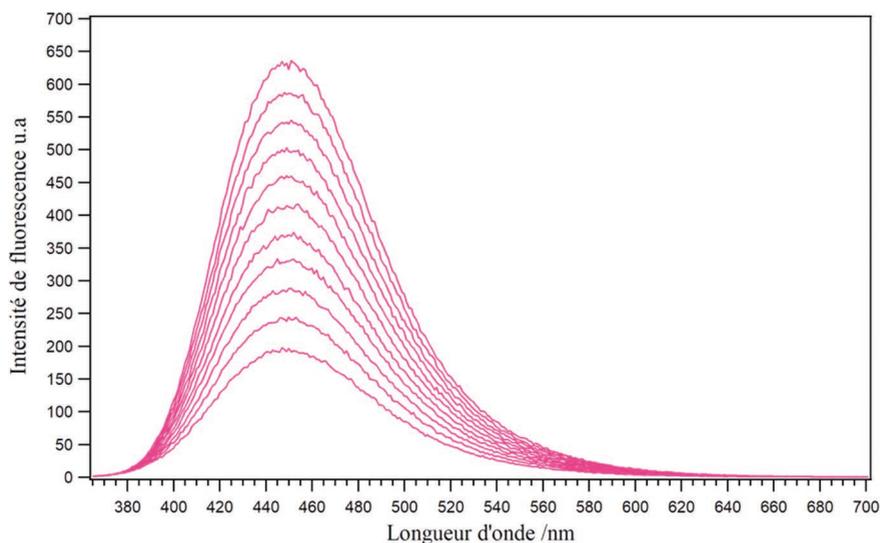


Figure 12 - Spectres d'émission pour différents ajouts de quinine ($\Delta C = 8,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) dans le Pink Tonic Schweppes® ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; fente $5 \text{ nm}/2,5 \text{ nm}$; détecteur 650 V).

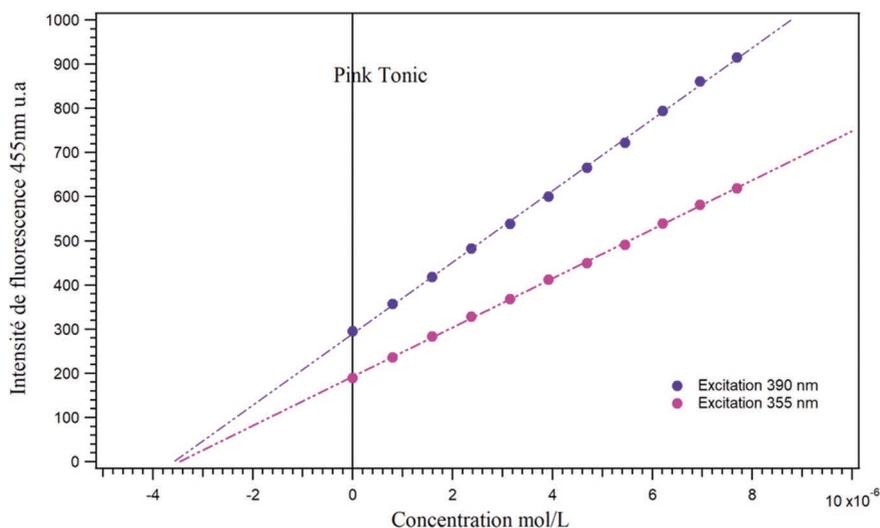


Figure 13 - Droites des ajouts dosés en émission (455 nm) pour le Pink Tonic Schweppes® 1 dans les conditions 1 ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$; fente $10 \text{ nm}/5 \text{ nm}$; détecteur 630 V) et 2 ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; fente $5 \text{ nm}/2,5 \text{ nm}$; détecteur 650 V). Le suivi a été réalisé à 455 nm . Les courbes en pointillés correspondent aux meilleurs ajustements trouvés.

Pink Tonic Schweppes®			
Absorption - Droite d'étalonnage externe (partie 3 de cet article)			
ϵ : 345 nm ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	5261 \pm 33		
A_{PTS} : 345 nm	0,71		
Concentration en quinine ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	43		
Absorption - Droite d'étalonnage externe (partie 4 de cet article)			
	Expérience 1	Expérience 2	
ϵ : 345 nm ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	6097 \pm 90	6877 \pm 153	
Concentration en quinine selon la méthode des ajouts dosés ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,3 \pm 0,1		
A_{PTS} théorique : 345 nm	0,024		
Fluorescence - Droite d'étalonnage externe			
	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
	$\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$; fente 10 nm / 5 nm ; détecteur 630 V		
k : 455 nm	1,01 \pm 0,01 $\times 10^8$	9,90 \pm 0,01 $\times 10^7$	1,05 \pm 0,01 $\times 10^8$; 9,70 \pm 0,01 $\times 10^7$
R^2	0,999		
I_{fPTS} : 455 nm	300	289	186
Concentration en quinine ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,96 \pm 0,01	0,95 \pm 0,01	0,57 \pm 0,01
Concentration en quinine ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (moyenne)	0,96 \pm 0,01		

.../...

Fluorescence – Ajouts dosés						
	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
	$\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$; fente 10 nm / 5 nm ; détecteur 630 V			$\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$; fente 5 nm / 2,5 nm ; détecteur 650 V		
k : 455 nm	$6,50 \pm 0,09 \times 10^7$	$7,80 \pm 0,06 \times 10^7$	$7,50 \pm 0,05 \times 10^7$	$4,90 \pm 0,09 \times 10^7$	$5,34 \pm 0,04 \times 10^7$	$5,03 \pm 0,04 \times 10^7$
Ordonnée à l'origine	277 ± 5	292 ± 3	304 ± 2	187 ± 5	195 ± 2	199 ± 2
R^2	0,999			0,999		
Concentration en quinine ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$1,4 \pm 0,1$	$1,2 \pm 5$	$1,3 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
Concentration en quinine ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (moyenne)	$1,3 \pm 0,1$			$1,2 \pm 0,1$		

Tableau 1 - Tableau récapitulatif des valeurs obtenues dans le cas de la méthode de la droite d'étalonnage externe et des ajouts dosés pour le Pink Tonic Schweppes®.

Comme nous l'avons vu dans le cas des boissons Tonic (cf. partie 3), la méthode des ajouts dosés est la méthode de choix pour déterminer la concentration en quinine d'une boisson Tonic. Dans le cas du Pink Tonic Schweppes®, la présence d'un colorant rose qui masque l'absorption de la quinine empêche par ailleurs d'utiliser l'absorbance pour déterminer la concentration de cette dernière. La méthode des ajouts dosés en fluorescence est donc la méthode de choix : la valeur obtenue dans ce cas pour la concentration en quinine pour $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ servira de référence ($1,3 \pm 0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

On note que la valeur obtenue par la méthode de la droite d'étalonnage externe en absorption en utilisant les résultats de la partie 3 de cet article est totalement aberrante ($43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), car l'absorbance à 345 nm est principalement due au colorant rose et non la quinine. Un écart relatif de 3207% est noté par rapport à la valeur de référence : la valeur de la concentration obtenue par étalonnage externe en absorption est trente-trois fois supérieure à la valeur de référence. Si l'on utilise la droite d'étalonnage externe en absorbance de cet article réalisée pour des concentrations en quinine allant de 0 à $8,4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on note alors que l'absorbance théorique pour une concentration de $1,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ devrait se situer entre $0,024$ et $0,027$ ce qui montre bien que l'absorbance à 345 nm est due à $99,7 \%$ au colorant rose.

7.1. Comparaison entre étalonnage externe et ajouts dosés

Comme dans le cas des boissons Tonic (cf. parties 2 et 3), la méthode de la droite d'étalonnage externe en émission conduit à une sous-estimation de la valeur de la concentration ($0,91$ ou $0,61$ respectivement pour λ_{exc} à 390 nm et 355 nm) à cause des effets de matrice : cette dernière inhibe l'intensité de la fluorescence. Toutefois, contrairement aux boissons Tonic classiques, il est ici impossible d'avoir accès au rendement quantique de la quinine dans le Pink Tonic Schweppes®, car le spectre d'absorption de la quinine est masqué par celui du colorant rose. Il s'avère de plus, sachant que la concentration en quinine dans le Pink Tonic Schweppes® est soixante fois plus faible (78 contre $1,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), que l'absorbance théorique à 345 nm est aux alentours de $0,02$. Cette dernière valeur est très faible et difficilement utilisable (car peu fiable) pour une mesure de rendement quantique. Il est à noter que l'écart relatif dans le cas d'une excitation à 390 nm est de 26% entre la valeur issue de la méthode de la droite d'étalonnage externe et des ajouts dosés ce qui est du même ordre de grandeur que ce qui a été obtenu dans le cas des autres boissons Tonic (cf. parties 2 et 3) même si un peu supérieur. L'effet de matrice en fluorescence semble donc être du même acabit dans le Pink Tonic Schweppes® que celui dans les autres boissons Tonic.

L'écart relatif entre méthode de la droite d'étalonnage externe et méthode des ajouts dosés est nettement plus élevé dans le cas de l'excitation à 355 nm (49%), car l'effet de filtre interne en excitation est important à cette longueur d'onde à cause de la présence du colorant rose : une partie du faisceau d'excitation est donc absorbée par

le colorant et l'émission à 455 nm est donc sous-évaluée tout comme la concentration.

7.2. Comparaison entre ajouts dosés avec excitation à 390 et 355 nm

La méthode des ajouts dosés avec une excitation à 355 nm semble donner des résultats similaires à celle avec une excitation à 390 nm même si l'on note une valeur légèrement plus faible qui pourrait être due à l'effet de filtre interne en excitation.

7.3. En conclusion

Dans le cas du dosage de la quinine dans le Pink Tonic Schweppes[®], la méthode des ajouts dosés en fluorescence pour $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ est la méthode de choix pour deux raisons. En effet, elle permet :

- ◆ de s'affranchir des effets de matrice sur l'intensité de fluorescence ;
- ◆ d'avoir accès, grâce à la limite de détection de la fluorescence, à des concentrations en quinine extrêmement faibles ($1,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Les avantages combinés de la méthode des ajouts dosés (effet de matrice) et de la fluorescence peuvent donc être mis en évidence dans le cas du dosage de la quinine dans le Pink Tonic Schweppes[®].

CONCLUSION

Cette dernière partie a permis de mettre en exergue l'intérêt de la méthode des ajouts dosés en émission lorsque les mesures en absorption sont perturbées par la matrice et que la concentration en quinine est faible dans la boisson d'intérêt. Il s'avère que le Pink Tonic Schweppes[®] présente ces deux caractéristiques et peut donc être utilisé dans le cadre de travaux pratiques pour montrer la nécessité d'utiliser la méthode des ajouts dosés en émission.

REMERCIEMENTS

Nous tenions à remercier Fabienne Bonnamy et Odile Marcombes pour leur relecture attentive de ce manuscrit et les nombreuses discussions que nous avons pu avoir avec elles qui ont permis de nourrir notre réflexion et d'améliorer grandement la qualité de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LSA : <https://www.lsa-conso.fr/produits/pink-tonic-schweppes,375323>

- [2] A. Escalle-Lewis et J. Piard, « Dosage spectrofluorimétrique de la quinine dans le Schweppes® », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 106, n° 944, p. 599-610, mai 2012.
- [3] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, Bruxelles : De Boeck, 2005.
- [4] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3th edition (corr. at 4. print.), New York : Springer, 2010.
- [5] J. Piard, *Chimie générale expérimentale : tout pour réussir les TP aux concours*, Bruxelles : De Boeck, 2018.

**Jonathan PIARD**

Professeur agrégé (PrAg)
Département de chimie
École normale supérieure Paris-Saclay
Gif-sur-Yvette (Essonne)

**Srivaidehi SRIPATHY**

Étudiante de L3
Institut Georges Charpak
Université Paris-Saclay
Orsay (Essonne)