

Quantification par absorption visible des colorants bleus dans des produits du quotidien

Comparaison des méthodes d'étalonnage externe et des ajouts dosés

par **Jonathan PIARD**

Département de chimie

ENS Paris-Saclay - 91190 Gif-sur-Yvette

jonathan.piard@ens-paris-saclay.fr

et **Louana IKAMA**

ENCPB - Lycée Pierre-Gilles de Gennes - 75013 Paris

louana.ikama@gmail.com

DANS CET ARTICLE, une analyse a été conduite sur la quantification des colorants bleus dans divers produits de consommation courante. Cette étude s'inscrit dans une démarche comparative entre deux méthodes d'analyse quantitative des colorants par spectroscopie UV-Visible : la méthode de la droite d'étalonnage externe et la méthode des ajouts dosés. L'étude se concentre sur deux colorants spécifiques, à savoir le bleu brillant (E133) et le bleu patenté V (E131), en analysant leurs concentrations dans divers produits de consommation ayant différentes matrices, incluant les bains de bouche, les détergents, les bonbons, les produits cosmétiques et les boissons. Les résultats de l'étude révèlent que, dans la plupart des cas, la méthode des ajouts dosés est à privilégier. En outre, cette étude peut servir de matériel pédagogique pour la comparaison de ces deux méthodes dans le cadre d'un cours de chimie analytique, car il est rare de trouver des expériences mettant en évidence l'effet de la matrice sur les propriétés d'absorption dans la littérature scientifique.

1. MÉTHODES DE DOSAGES

1.1. Principe de la méthode des ajouts dosés [1-2]

La méthode des ajouts dosés consiste en une méthode de dosage d'une espèce chimique en solution. Elle constitue une alternative à la méthode de la droite d'étalonnage externe notamment lorsque le milieu contenant l'analyte (ou la « matrice ») est complexe (*i.e.* constitué de plusieurs espèces) ou lorsque sa composition n'est pas connue avec précision. La préparation de solutions étalons dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon est alors délicate, voire impossible. L'utilisation de la méthode des ajouts dosés prend alors tout son sens.

En pratique, cette méthode consiste à mesurer une grandeur physique (comme

l'absorbance, le courant ou la conductivité) directement sur l'échantillon d'intérêt, sans le modifier. Cette grandeur est liée à la concentration de la substance recherchée (appelée analyte) tout comme pour la méthode de la droite d'étalonnage externe. Une quantité connue de cette substance est ensuite ajoutée au même échantillon. Après correction du volume total, la concentration ajoutée est précisément connue. Une nouvelle mesure du signal est alors effectuée, en veillant à rester dans le domaine de linéarité, c'est-à-dire dans une zone où le signal reste proportionnel à la concentration⁽¹⁾

Dans le cas de cet article, pour des raisons pratiques, nous ferons en sorte pour chaque ajout d'introduire dans le milieu la même concentration en analyte ΔC . Dans ce dernier cas, on obtient alors la droite représentée sur la figure 1. Par extrapolation⁽²⁾, elle permet d'accéder à la concentration de l'analyte C_x (initialement inconnue). Des informations sur la mise en œuvre de la méthode des ajouts dosés sont données dans l'annexe disponible sur le site de l'UdPPC et dans le lien zenodo⁽³⁾.

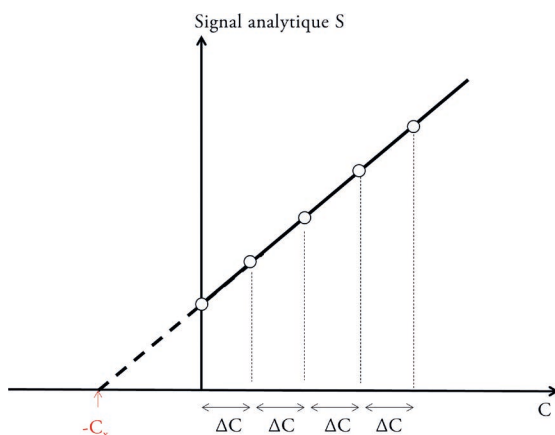


Figure 1 - Principe de la méthode des ajouts dosés [2].
Cas d'un ajout d'une même concentration ΔC pour chaque ajout.

1.2. Méthode de la droite d'étalonnage vs méthode des ajouts dosés

La présence d'espèces physico-chimiques autres que l'espèce d'intérêt dans son

- (1) Un des critères pour que cette méthode puisse être utilisée est l'existence d'une relation de linéarité entre le signal S et la concentration (ou une fonction du signal, $f(S)$) et la concentration C (ou une fonction $f(C)$ de la concentration) : $S = kC$ (ou $f(S) = k'f(C)$).
- (2) L'extrapolation peut être remplacée par la détermination du rapport entre l'ordonnée à l'origine et la pente (cf. ci-après).
- (3) <https://zenodo.org/records/15323339>

environnement aussi appelé « matrice »⁽⁴⁾ peut entraîner une modification notable (augmentation ou diminution) du signal S (comme l'absorbance par exemple) donné par l'analyte en comparaison de celui obtenu lorsque celui-ci se trouve seul dans une solution étalon (cf. droite D_1 , figure 2). Ceci conduit donc à un changement de la pente de la droite d'étalonnage (cf. droites D_2 et D_3 , figure 2). On parle d'effet « multiplicatif ». Si de telles perturbations existent, la méthode de la droite d'étalonnage n'est alors plus pertinente. L'environnement autour de l'analyte pour les solutions utilisées pour réaliser la droite d'étalonnage n'est plus représentatif de celui de l'échantillon étudié et la pente de la courbe est erronée. De plus lorsque la constitution de la matrice est inconnue (ou mal connue) ou très complexe, il est impossible pour l'expérimentateur de la reproduire et par conséquent de tracer une droite d'étalonnage qui prendrait en compte ses effets. Il apparaît alors que les perturbations induites par la matrice peuvent influencer sur la droite d'étalonnage externe et donc la valeur de la concentration mesurée par étalonnage inverse (cf. figure 2). Si tel est le cas, la méthode des ajouts dosés est alors la méthode de choix. Il est à noter qu'un effet « additif » conduisant à l'obtention d'un signal en l'absence d'analyte dans la matrice, ne peut être pris en compte ni par la méthode de la droite d'étalonnage, ni par celle des ajouts dosés.

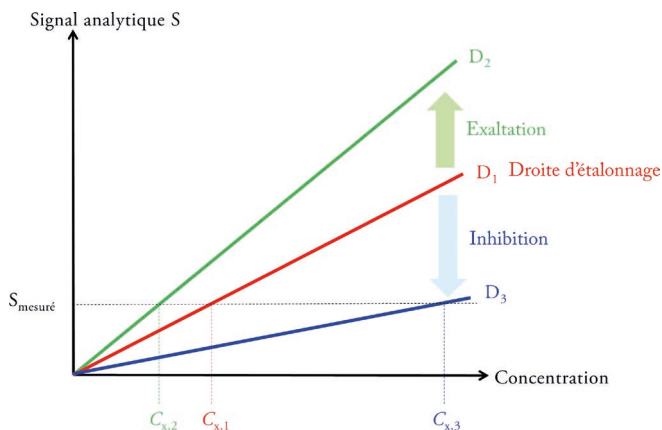


Figure 2 - Influence d'une exaltation (D_2) et d'une inhibition du signal (D_3) sur la valeur de concentration mesurée. Si la matrice influence le signal, la droite D_1 ne peut plus être utilisée.

Il apparaît, dans un souci de rigueur, que les méthodes par ajouts dosés et droite d'étalonnage doivent être conduites en parallèle notamment lorsque le domaine de linéarité n'est pas connu avec exactitude. Les perturbations induites par la matrice peuvent influencer sur la droite d'étalonnage externe et donc la valeur de la concentra-

(4) Le terme de « matrice » se rapporte à l'ensemble de tous les constituants présents dans l'échantillon dont l'analyte.

tion mesurée (cf. figure 2, page précédente). Si l'on observe une pente similaire par la méthode de la droite d'étalonnage et des ajouts dosés alors les effets de matrice sont négligeables et les deux méthodes peuvent être utilisées. En revanche, s'il y a une modification de la pente entre les deux méthodes, la méthode de la droite d'étalonnage est à proscrire, car elle conduirait à des résultats erronés (cf. figure 3).

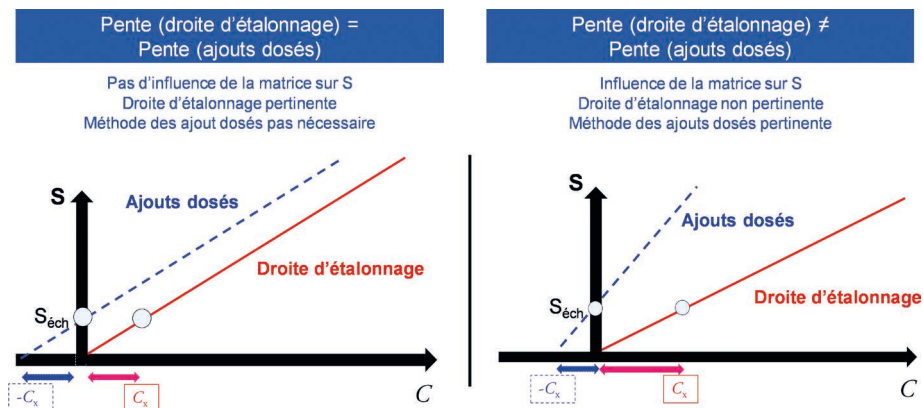


Figure 3 - Influence de la matrice sur le signal S et conséquence sur les pentes des droites pour les méthodes de la droite d'étalonnage externe et des ajouts dosés.

2. DESCRIPTION ET ANALYSE DES COLORANTS BLEUS ET PRODUITS COMMERCIAUX ÉTUDIÉS

2.1. Produits et matériel

2.1.1. Produits

Bleu brillant E133 (CAS 3844-45-9), il s'agit de la forme disodique (2Na) ♦ Bleu patenté V E131 (CAS 20262-76-4), il s'agit de la forme monosodique (Na) ♦ Produits commerciaux de couleur bleue contenant du E133 ou du E131 ♦ Eau distillée ou permutée.

Toutes les informations relatives aux produits utilisés (nom, fournisseur, format...) sont fournies en annexe et sur le lien zenodo (cf. note 2).

2.1.2. Matériel

Spectrophotomètre visible ♦ Cuves en plastique (PMMA ou polystyrène) ♦ Balance de précision ♦ Spatules ♦ Bécher de 50 ou 200 mL si étude des bonbons ♦ Fioles jaugées 100 mL ♦ Fioles jaugées de 10 mL si étude du gel douche ou du liquide vaisselle ♦ Micropipettes pour ajouter 10 μL et 2,5 mL.

2.2. Colorants bleus

Les produits commerciaux étudiés dans le cadre de cette étude sont des produits de couleur bleue, en lien avec l'intérêt porté à deux colorants – le bleu brillant FCF (BB) et le bleu patenté V (BPV) – dont les structures sont représentées sur la figure 4. Plus d'informations sur ces colorants sont données dans l'annexe.

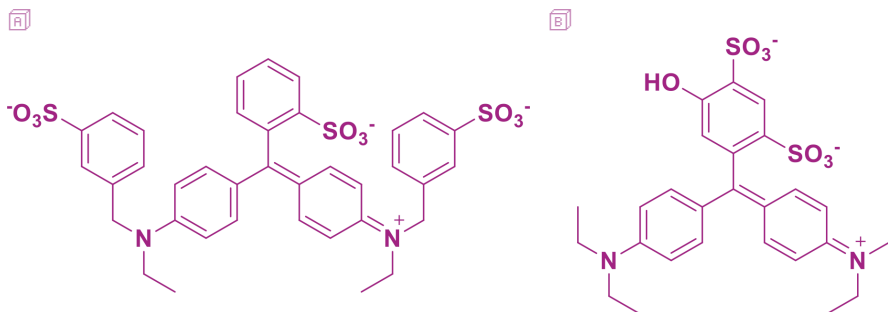


Figure 4 - Structures des deux colorants étudiés :
 (A) bleu brillant (E133/CI 42090) et (B) bleu patenté V (E131/CI 41051).

Ces colorants sont conformes aux normes de sécurité en vigueur et ont été formulés pour assurer un usage sans risque. C'est pourquoi aucune remarque particulière ne figure sur les fiches de données de sécurité de ces produits [5]. Ils possèdent néanmoins des doses journalières admissibles (DJA) à respecter : la dose journalière admissible est définie comme la quantité d'une substance qu'un individu peut ingérer chaque jour, sans risque pour sa santé [6]. Les doses journalières admissibles pour le bleu brillant et le bleu patenté V sont respectivement de 6 et 5 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ de masse corporelle [7-8]. Les spectres d'absorption en solution aqueuse ($C = 0,030 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) de ces deux colorants sont donnés sur la figure 5 (cf. page ci-après). Chaque colorant présente des maxima d'absorption différents reportés dans le tableau 1 (cf. page ci-après). Ce même tableau 1 indique le prix, les codes et les doses journalières admissibles des colorants.

2.3. Produits commerciaux

Au cours de cette étude, plusieurs produits commerciaux contenant du bleu brillant ou du bleu patenté V ont été analysés. Les acronymes utilisés, les maxima d'absorption λ_{max} (en nanomètre (nm)) et les colorants bleus présents sont reportés dans le tableau 2 (cf. pages ci-après) pour chaque produit commercial. Il est possible à partir des maxima d'absorption et/ou des indications fournies par le fabricant (cf. annexe) de déterminer la présence de l'un ou l'autre des colorants dans chaque produit commercial (cf. tableau 2). Les spectres d'absorption de tous les produits sont représentés sur les figures 7A (bleu brillant) et 7B (bleu patenté V) (cf. pages ci-après). Les maxima variant légèrement d'un produit à l'autre, l'ensemble des analyses ont été réalisées dans

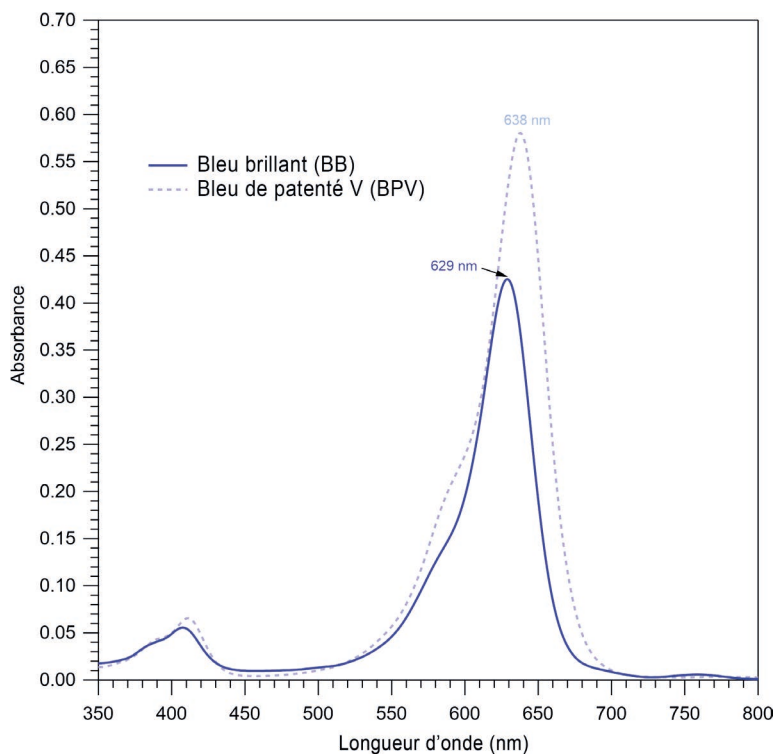


Figure 5 - Spectres d'absorption du bleu brillant et du bleu de patenté V dans l'eau pour une concentration de $0,030\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

	Bleu brillant	Bleu patenté V
Acronyme	BB	BPV
Codes*	E133 / CI 42090	E131 / CI 41051
Prix (€ pour 25 g)**	131,00	85,30
λ_{max} (nm)	629	638
Doses journalières admissibles ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de masse corporelle)	6 [8]	5 [7]
* Les additifs alimentaires sont identifiés dans l'Union européenne par un code commençant par «E» suivi de trois chiffres. Un numéro CI (<i>Color Index</i>) est également utilisé en Europe et dans le monde pour identifier les colorants selon leur structure chimique.		
** Source des prix : Sigma-Aldrich [9].		

Tableau 1 - Tableau récapitulatif des acronymes, codes, prix et maxima d'absorption (en solution aqueuse) du bleu brillant et du bleu de patenté V.

la suite à 630 et 640 nm respectivement pour les produits contenant du bleu brillant et du bleu patenté V. Les spectres normalisés à un au maximum sont fournis en annexe et permettent d'attester les attributions données dans le tableau 2.

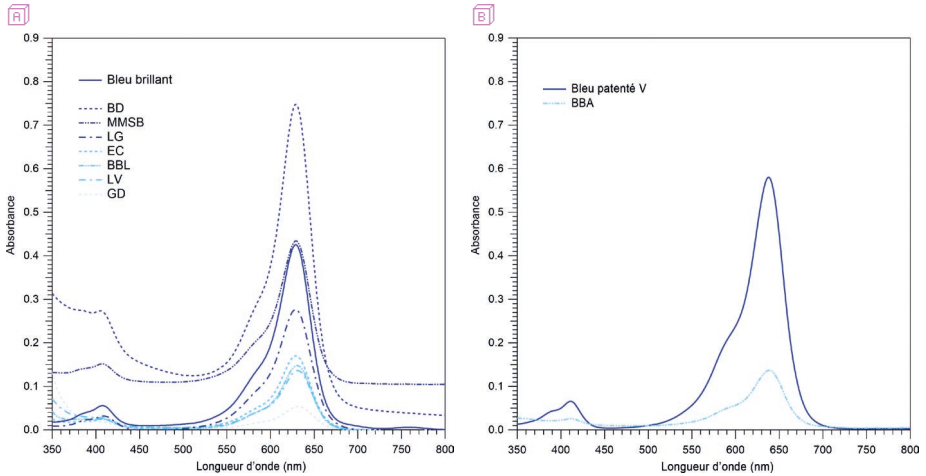


Figure 6 - Spectres d'absorption des produits commerciaux analysés contenant  du bleu brillant (E133) et  du bleu patenté V (E131).

Produit commercial	Acronyme	λ_{max} (nm)	Bleu brillant (BB)	Bleu patenté V (BPV)
Boisson diététique (Powerade® bleu)	BD	629	✓	
M&M's® bleu	MMSB	629	✓	
Lave-glace (Contact®)	LG	629	✓	
Eau de Cologne (Roval SAS®)	EC	629	✓	
Bain de bouche bleu (Listerine®)	BBL	630	✓	
Liquide vaisselle (Power hygiène - Carrefour®)	IV	631	✓	
Gel douche (Nectar of beauty - Carrefour®)	GD	632	✓	
Bain de bouche bleu (Alodont®)	BBA	639		✓

Tableau 2 - Tableau récapitulatif des produits commerciaux utilisés.

3. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

3.1. Solutions mères de colorants

La première étape consiste en la préparation d'une solution mère $S_{\text{mère}}$ de colorant ($S_{\text{mère}}$ BB pour le bleu brillant ou $S_{\text{mère}}$ BPV pour le bleu patenté V) de concentration $0,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, en suivant le protocole suivant :

- ◆ peser environ exactement 0,025 g (25 mg) de colorant commercial (bleu brillant ou bleu patenté V) dans une coupelle à l'aide d'une balance de précision (incertitude, $d = 0,0001 \text{ g}$) ;
- ◆ transférer le colorant pesé dans une fiole jaugée de 100 mL (tolérance $\pm 0,1 \text{ mL}$) ;
- ◆ ajouter de l'eau distillée jusqu'à atteindre un niveau inférieur au trait de jauge ;
- ◆ agiter la solution, puis nettoyer les parois de la fiole ;
- ◆ compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, puis agiter à nouveau.

3.2. Produits commerciaux

Les produits commerciaux à analyser (cf. tableau 2, page précédente) étant déjà sous forme liquide, aucune préparation particulière n'a été nécessaire, à l'exception du gel douche (GD) et du liquide vaisselle (LV), dilués par un facteur de quatre dans une fiole jaugée de 100 mL (tolérance $\pm 0,1 \text{ mL}$). La détermination de leur densité a été réalisée en mesurant cinq fois la masse du produit commercial dans une fiole jaugée de 10 mL.

Les bonbons M&M's® (MMSB) étant des produits solides, un bonbon a été placé dans un bécher contenant 120 mL d'eau afin de le décolorer et d'obtenir une solution colorée. Le bonbon a été retiré lorsque celui-ci est devenu blanc. La solution obtenue a alors été analysée.

3.3. Procédures pour les dosages

Pour la méthode de la droite d'étalonnage, 2,5 mL (2500 μL) d'eau distillée sont prélevés et placés dans une cuve spectrophotométrique ce qui constitue l'échantillon sans ajout d'analyte ($C = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Puis plusieurs solutions sont ensuite préparées et analysées par des ajouts successifs de 10 μL de la solution mère $S_{\text{mère}}$ BB ou $S_{\text{mère}}$ BPV (cf. sous-paragraphe 3.1.). La même procédure est utilisée dans le cas de la méthode des ajouts dosés en remplaçant les 2,5 mL d'eau distillée par 2,5 mL de produit commercial d'intérêt (cf. sous-paragraphe 3.2. et tableau 2, page précédente). Ce dernier joue dans cette méthode le rôle d'échantillon sans ajout d'analyte.

4. MÉTHODE DE LA DROITE D'ÉTALONNAGE EXTERNE vs AJOUTS DOSÉS

4.1. Détermination du domaine de linéarité

Pour déterminer le domaine de linéarité, des spectres à différentes concentrations pour le bleu brillant ont été enregistrés (cf. figure 7A). Le protocole suivant a été utilisé : placer 2,5 mL (2500 μL) d'eau distillée dans une cuve spectrophotométrique d'un centimètre de trajet optique en plastique (cf. annexe pour les spécifications) puis réaliser des ajouts successifs de 10 μL de solution mère $S_{\text{mère}}$ BB à l'aide d'une micropipette de 10–100 μL . Des échantillons de concentrations en bleu brillant allant de 0 à $0,0268 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ sont ainsi préparés. Après chaque ajout, un spectre d'absorption entre 350 et 800 nm est enregistré. L'ensemble des spectres obtenus est donné sur la figure 7A. Ces spectres permettent d'évaluer l'incrément en absorption après chaque ajout de solution mère $S_{\text{mère}}$ (BB ou BPV). Au-delà d'une absorbance de 2,5 (cf. figure 7A) pour le bleu brillant, un décalage de la longueur d'onde du maximum ainsi qu'une déformation des spectres au niveau du maximum d'absorption sont observés. Ce comportement à haute absorbance est typique d'une saturation du signal (cf. l'article [10] pour plus d'informations sur ce point).

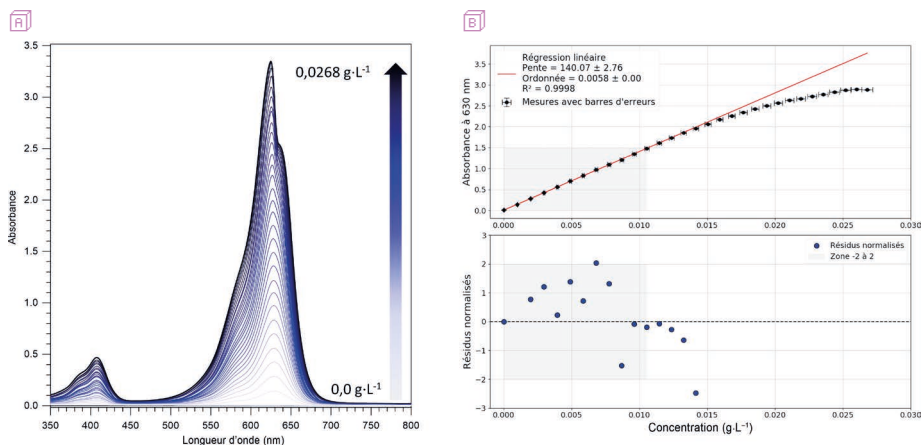


Figure 7 - A Spectres d'absorption à différentes concentrations dans le cas du bleu brillant – **B** Évolution de l'absorbance à 630 nm en fonction de la concentration et détermination du domaine de linéarité du bleu brillant.

L'évolution de l'absorbance à 630 nm en fonction de la concentration en bleu brillant à partir des faisceaux de spectres (cf. figure 7A) est donnée sur la figure 7B. Le domaine de linéarité pour le bleu brillant est établi entre 0 et 1,48 en absorbance.

4.2. Détermination des caractéristiques de la droite d'étalonnage externe

La méthode de l'étalonnage externe consiste à préparer une série de solutions étalons à des concentrations connues de colorants. Ces solutions sont analysées afin de construire une droite d'étalonnage, en traçant l'absorbance en fonction de la concentration (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le cas de cette étude).

Connaissant le domaine de linéarité, cinq séries de mesures ont été réalisées dans les conditions de répétabilité : même opératrice, même lieu, même appareil de mesure et durée totale inférieure à trente minutes. Le même protocole que précédemment a été suivi à une seule longueur d'onde (λ_{max}) et en utilisant la même solution $S_{\text{mère}}$ (BB ou BPV). Par la suite, une droite d'étalonnage $A(630 \text{ nm}) = f(C)$ ou $A(640 \text{ nm}) = f(C)$ respectivement pour le bleu brillant (BB) et le bleu patenté V (BPV) a été tracée en utilisant la moyenne des absorbances obtenues pour les cinq séries, pour chaque concentration. Les incertitudes associées à l'absorbance et la concentration ont, quant à elles, été évaluées en prenant en compte les erreurs liées à la préparation des solutions et aux performances du spectrophotomètre (cf. annexe). Afin d'évaluer la pertinence du modèle de régression utilisé, le coefficient de détermination et les résidus normalisés (biais⁽⁵⁾/(écart-type sur y)) pour chaque point ont été calculés. Nous considérons que la régression est acceptable si le coefficient de détermination (R^2) est supérieur à 0,999 et les résidus normalisés pour chaque point compris entre -2 et 2 .

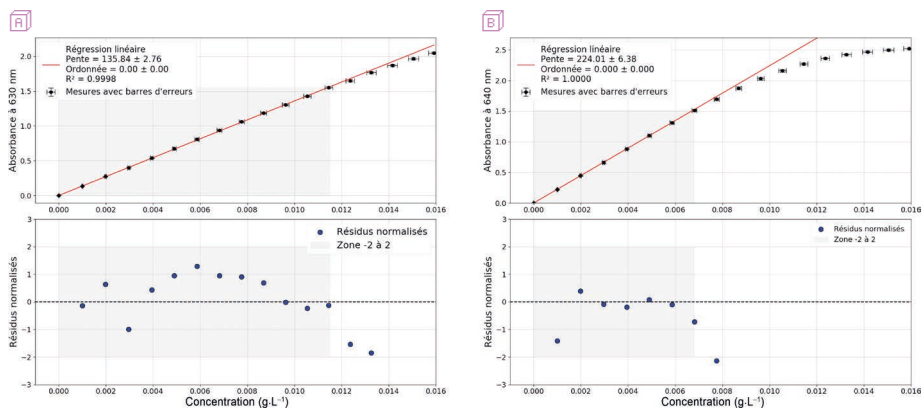


Figure 8 - Droite d'étalonnage issue de cinq séries de mesures de $S_{\text{mère}}$ BB et $S_{\text{mère}}$ BPV. Seuls les points compris dans le domaine de linéarité (0-1,55) et (0-1,51) respectivement sont considérés.

Les régressions linéaires (en considérant une fonction linéaire, $y = ax$) ont permis de recueillir des informations sur l'étalonnage externe du bleu brillant et du bleu patenté V, regroupées dans le tableau 3 (cf. page ci-contre).

- (5) Biais : écart entre la valeur donnée par la regression linéaire et la valeur expérimentale pour un x donné.

Colorant	Bleu brillant (BB)	Bleu patenté V (BPV)
Domaine de linéarité en absorbance	0-1,55	0-1,51
Pente a en $\text{g}^{-1} \cdot \text{L}$ (écart-type)	135,8 (1,4)	224,0 (3,2)
Coefficient de corrélation	0,9998	1,0000
Résidus normalisés	Compris entre - 2 et 2 pour chaque concentration	Compris entre - 2 et 2 pour chaque concentration

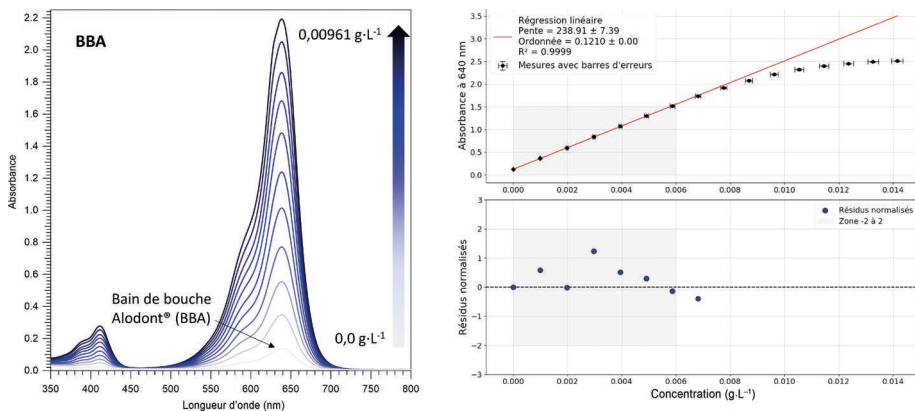
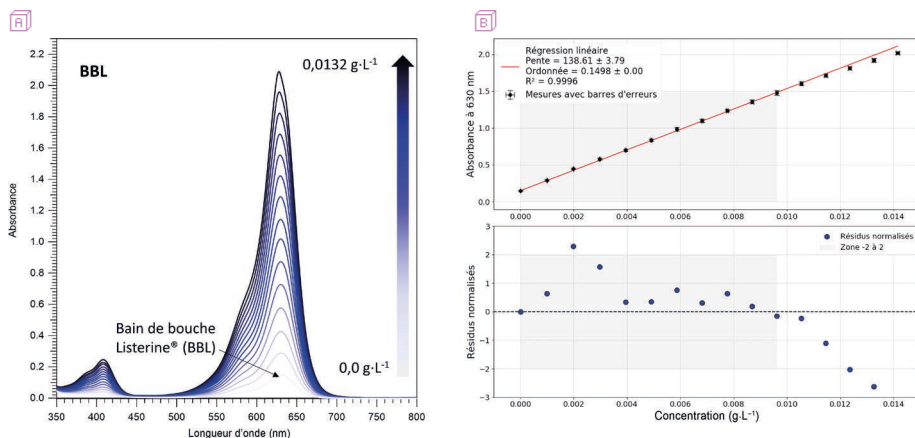
Tableau 3 - Récapitulatif des données des régressions linéaires.

4.3. Méthode des ajouts dosés

Les mêmes protocoles que pour la droite d'étalonnage (cf. sous-paragraphe 4.1.) ont été réalisés en utilisant comme solution de départ 2,5 mL (2500 μL) de produit commercial au lieu de l'eau distillée. Des ajouts successifs de 10 μL de la solution mère de colorant ont été effectués à l'aide d'une micropipette de 10-100 μL , ce qui a permis d'obtenir des échantillons de concentrations variant respectivement de 0 à 0,0132 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ et 0 à 0,00961 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ pour bleu brillant et le bleu patenté V. Des faisceaux de courbes (exemple figures 9A et 10A -, page ci-après, respectivement pour les bains de bouche bleus (Listerine®) (BBL) et (Alodont®) (BBA) et des droites de régression issues d'une série de cinq mesures (exemple figure 9B et figure 10B, page ci-après, pour BBL et BBA) ont été obtenus⁽⁶⁾. Les autres faisceaux de courbes et les suivis sont donnés respectivement dans l'annexe pour l'ensemble des produits commerciaux (cf. tableau 3).

Les régressions (selon un modèle affine $y = ax + b$) réalisées ont fourni des informations sur l'ordonnée à l'origine b et le coefficient directeur a en utilisant l'équation $C_{\text{échantillon}} = \frac{-b}{a}$. Dans tous les cas, l'ordonnée à l'origine b est fixée par l'absorbance pour une concentration nulle ce qui conduit à une absence d'écart-type pour l'ordonnée à l'origine. Dans tous les cas (répétition), la présence d'un phénomène de diffusion de la lumière⁽⁷⁾ a été prise en compte en soustrayant la valeur de l'absorbance à 800 nm observée pour chaque échantillon (cf. figures 6A et 6B) à la moyenne des valeurs

- (6) Il est à noter que les concentrations maximales pour les faisceaux de courbes et les courbes d'étalonnage divergent. Les faisceaux de courbes ont été réalisés uniquement pour vérifier la faisabilité des expériences et l'absence de distorsion des spectres.
- (7) Lors de l'enregistrement d'un spectre d'absorption, la diffusion de la lumière peut entraîner une diminution de l'intensité lumineuse transmise. Cette perte, bien que non liée à une absorption réelle, est interprétée comme telle par l'instrument et contribue ainsi artificiellement au spectre d'absorption.



d'absorbance pour chaque concentration. Les mêmes critères de validation du modèle de régression que pour la méthode des ajouts dosés (coefficient de détermination est supérieur à 0,999 et résidus normalisés pour chaque point compris entre -2 et 2) ont été utilisés⁽⁸⁾. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4 page ci-contre (la détermination des écarts-types σ est indiquée en annexe).

(8) Seul le cas de l'eau de Cologne (EC) n'a pas respecté ces critères avec un R^2 de 0,9987 et des résidus compris entre $-2,5$ et $2,5$. Pour le gel douche (GD) les résidus sont compris entre -3 et 3 .

Produit commercial	Pente en $\text{g}^{-1} \cdot \text{L}$ (écart-type)	Ordonnée à l'origine	Absorbance à 800 nm	Concentration en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (écart-type)	Concentration initiale en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (écart-type)
Boisson diététique (Powerade® bleu) (BD)	135,2 (2,4)	0,726	0,033	5,371 (0,093)	
M&M's® bleu (MMSB)	159,3 (2,9)	0,316	0,105	1,982 (0,006)	0,238 mg/bonbon
Lave-glace (Contact®) (LG)	155,2 (1,9)	0,279	0	1,795 (0,003)	
Eau de Cologne (Roval SAS®) (EC)	136,7 (1,5)	0,174	0,002	1,273 (0,002)	
Bain de bouche bleu (Listerine®) (BBL)	138,6 (1,9)	0,150	0,0	1,081 (0,002)	
Liquide vaisselle dilué quatre fois (LV)	156,4 (1,3)	0,136	0,001	0,872 (0,001)	3,488 (0,016)
Gel douche dilué quatre fois (GD)	144,2 (2,0)	0,055	0,0	0,383 (0,001)	1,530 (0,008)
Bain de bouche (Alodont®) (BBA)	238,9 (3,7)	0,116	0,006	0,483 (0,002)	

Tableau 4 - Résultats de la méthode des ajouts dosés pour tous les produits commerciaux utilisés.

5. ANALYSE COMPARATIVE : ÉTALONNAGE EXTERNE (EE) vs AJOUTS DOSÉS (AD)

5.1. Détermination de la concentration par la méthode de la droite d'étalonnage externe (EE)

L'absorbance à 630 nm (pour les produits contenant du bleu brillant) ou 640 nm (pour les produits contenant du bleu patenté V) pour chaque échantillon a été déterminée en utilisant l'absorbance à concentration nulle (ordonnée à l'origine) et l'écart-type obtenus dans le cas de la méthode des ajouts dosés (cf. tableau 4, page précédente). La concentration en bleu brillant ou en bleu patenté V de chaque échantillon a ensuite été déterminée en utilisant les droites d'étalonnage de la figure 8 (résultats dans le tableau 3, pages précédentes), en appliquant l'équation : $A = a \times C$, où A représente l'absorbance, a la pente, et C la concentration. La détermination des écarts-types σ est indiquée en annexe. Les résultats sont présentés ci-dessous et comparés aux résultats obtenus par la méthode des ajouts dosés (cf. tableau 5, page ci-contre).

5.2. Calcul des écarts normalisés (ou score-z)

Après la mise en œuvre de chaque méthode, les scores-z pour les pentes et les concentrations en colorant pour les deux méthodes (étalonnage externe vs ajouts dosés) ont été calculés et sont reportés dans le tableau 5 (cf. page ci-contre). Le score-z entre deux valeurs correspond au rapport entre le biais et l'incertitude composée selon l'expression

$$\text{score-z} = \left(\frac{|\text{valeur A} - \text{valeur B}|}{\sqrt{\sigma_{\text{valeur A}}^2 + \sigma_{\text{valeur B}}^2}} \right).$$

Il permet ici de comparer les résultats issus de deux méthodes. Un résultat est considéré comme satisfaisant et les résultats entre les deux méthodes considérés en accord lorsque la valeur absolue du score-z est inférieure ou égale à 2,0. Des scores-z compris entre 2,0 et 3,0 indiquent un accord discutable, tandis que des scores-z supérieurs ou égaux à 3,0 traduisent des résultats qui ne sont pas en accord. Ceci peut venir d'un biais important entre les deux méthodes (des valeurs moyennes très différentes) ou une sous-estimation d'un ou des deux écart-types. Des mesures peu fidèles (écart-type important) peuvent donc conduire artificiellement à un score-z faible et contrebalancer le biais. Dans cette étude, les valeurs de score-z permettent ainsi de mesurer directement l'influence de la matrice principalement sur le biais. On peut aussi noter que les valeurs de score-z sur les pentes sont du même ordre que celles sur la concentration.

Pour les produits commerciaux ayant un score-z inférieur à 2, la méthode de la droite d'étalonnage est relativement appropriée. Plus le score-z est proche de 0, plus l'utilisation de l'une ou l'autre des méthodes est indifférent. Dans le cas d'un score-z supérieur à 2, la méthode des ajouts dosés est alors à privilégier et la méthode de la droite d'étalonnage à proscrire, car la matrice influe trop fortement sur la mesure de l'absorbance et donc la détermination de la concentration.

Les résultats présentés dans le tableau 5 (cf. page ci-contre) indiquent ainsi que, dans la majorité des cas, la méthode des ajouts dosés est à privilégier, car le score-z

Produit commercial	Pente EE en g ⁻¹ · L (écart-type)	Pente AD en g ⁻¹ · L (écart-type)	Score-z pente	Concentration EE en mg · L ⁻¹ (écart-type)	Concentration AD en mg · L ⁻¹ (écart-type)	Score-z concentration (concentration initiale pour liquide vaisselle et gel douche)
Bleu brillant (BB)						
Boisson diététique (Powerade® bleu) (BD)		135,2 (2,4)	0,2	5,348 (0,064)	5,371 (0,093)	0,2
M&M's® bleu (MMSB)		159,3 (2,9)	7,3	2,326 (0,080)	1,982 (0,006)	4,3
Lave-glace (LG)		155,2 (1,9)	8,2	2,052 (0,029)	1,795 (0,003)	8,7
Eau de Cologne (Roval SAS®) (EC)	135,8 (1,4)	136,7 (1,5)	0,4	1,281 (0,016)	1,273 (0,002)	0,5
Bain de bouche bleu (Listerine®) (BBL)		138,6 (1,9)	1,2	1,103 (0,014)	1,081 (0,002)	1,6
Liquide vaisselle dilué quatre fois (LV)		156,4 (1,3)	10,7	1,004 (0,012)	0,872 (0,001)	10,6 (9,5)
Gel douche dilué quatre fois (GD)		144,2 (2,0)	3,5	0,406 (0,007)	0,383 (0,001)	3,5 (3,3)
Bleu patentié V (BPV)						
Bain de bouche (Alodont®) (BBA)	224,0 (3,2)	238,9 (3,7)	3,1	0,516 (0,008)	0,483 (0,002)	4,0

Tableau 5 - Tableau comparatif des résultats obtenus par la méthode des ajouts dosés et celle de l'étalonnage externe.
En vert, les scores-z inférieurs à 2 ; en orange, les scores-z compris entre 2 et 4 ; en rouge, les scores-z supérieurs à 4.

dépasse 2. Cependant, pour la boisson diététique (Powerade®) (BD), le bain de bouche (Listerine®) (BBL) et l'eau de Cologne (EC), les deux méthodes peuvent être utilisées. Pour les produits tels que le liquide vaisselle (LV) ou le lave-glace (LG) les scores-z sont très élevés. L'effet de matrice des différents produits commerciaux est illustré dans la figure 11. Dans le cas des bains de bouche (BBL et BBA), il est à noter que même s'il s'agit du même type de produits, les scores-z peuvent être assez différents, car les colorants et les matrices sont différents.

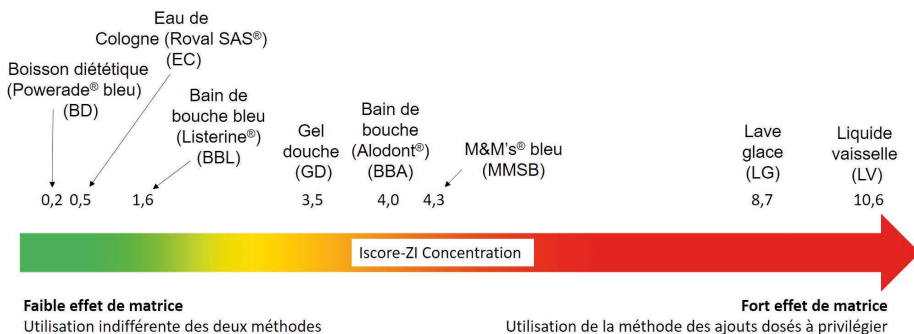


Figure 11 - Valeurs de score-z et effet de matrice pour les différents produits commerciaux contenant du bleu brillant (BB) et du bleu patenté V (BPV).

À titre d'exemple, les résultats pour les deux méthodes sont comparés dans le cas de la boisson diététique (Powerade® bleu) (BD) et du lave-glace (LG) respectivement sur les figures 12A et 12B (cf. page ci-contre). Un effet de matrice faible est observé pour la boisson diététique (Powerade® bleu) (BD) (et des scores-z faibles) avec des

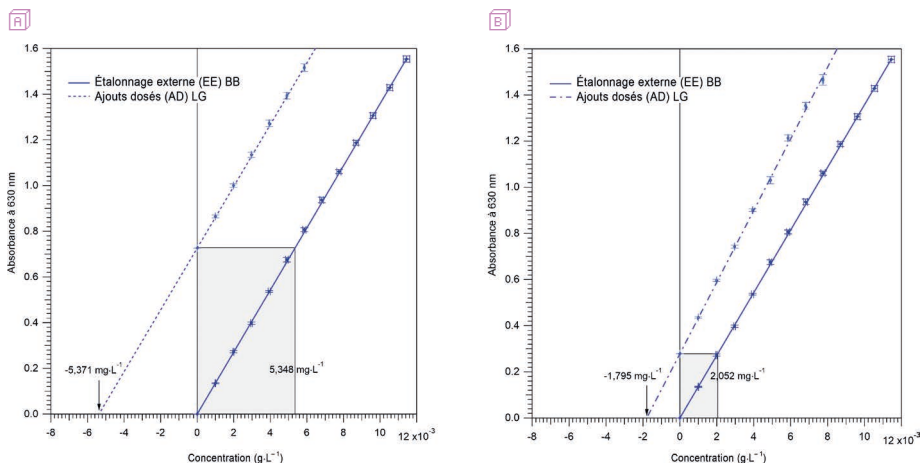


Figure 12 - Comparaison des méthodes (étalonnage externe (EE) vs ajouts dosés (AD)) pour **A** la boisson diététique (BD) et **B** le lave-glace (LG).

courbes qui s'avèrent parallèles. On retrouve expérimentalement le comportement décrit sur la figure 3A (cf. pages précédentes). *A contrario*, l'effet de matrice est fort pour le lave-glace (LG) et les courbes ne sont plus parallèles. On retrouve expérimentalement le comportement décrit sur la figure 3B (cf. pages précédentes).

5.3. Cas des bonbons M&M's® (MMSB)

Dans le cas des bonbons M&M's®, une forte turbidité est observée avec une valeur à 800 nm de 0,105 à cause d'un phénomène de diffusion. Pour tenir compte de cette turbidité, cette valeur a été soustraite à toutes les valeurs d'absorbance lors de l'analyse précédente. Il est possible de discuter de l'influence de la non-prise en compte de cette valeur et donc d'une contribution «additive» discutée au sous-paragraphe 1.4. Les résultats pour les deux méthodes avec et sans prise en compte de la diffusion (absorbance à 800 nm) sont donnés dans le tableau 6 (cf. page ci-après).

On note l'importance de prendre en compte cette diffusion pour déterminer la concentration *via* la méthode de la droite d'étalonnage avec un score-*z* de 1,9 sur la concentration. Cette contribution additive est encore plus notable dans le cas de la méthode des ajouts dosés avec un score-*z* de 5,3 sur la concentration. Le score-*z* sur la pente est quant à lui nul. La valeur obtenue dans le cas de la méthode des ajouts dosés avec correction de la diffusion constitue dans ce cas la valeur de référence. Ainsi pour atteindre la dose journalière admissible ($6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), un·e enfant de 9 ans (28 kg [11]) devrait en réalité consommer sept cent six bonbons M&M's® (selon les résultats obtenus *via* la méthode des ajouts dosés).

CONCLUSION

Lors de cette étude, les colorants E133 et E131 ont été analysés dans diverses matrices de produits de grande consommation tels que des bains de bouche, détergents, bonbons, produits cosmétiques et boissons. Les résultats montrent que la méthode des ajouts dosés est généralement préférable, sauf pour certains produits spécifiques (bain de bouche, eau de Cologne et boisson diététique). En effet, la comparaison des concentrations obtenues par les deux méthodes révèle des valeurs de score-*z* souvent supérieures à deux, atteignant jusqu'à 10,6 pour un liquide vaisselle. Ce travail propose ainsi plusieurs expériences de dosages par absorption dans le domaine du visible permettant de montrer l'intérêt de la méthode des ajouts dosés.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à exprimer leur gratitude à Clément Doré, technicien au département de chimie de l'ENS Paris-Saclay, pour son précieux soutien technique dans la réalisation de ces expériences. Ces travaux ont été menés dans le cadre d'un Congé pour innovation pédagogique (CIP) de l'Université Paris-Saclay. Les auteurs

Produit commercial	Pente EE en g ⁻¹ · L (écart- type)	Pente AD en g ⁻¹ · L (écart-type)	Score-z pente	Concentration EE en mg · L ⁻¹ (écart-type)	Concentration AD en mg · L ⁻¹ (écart-type)	Score-z concentration
Bleu brillant (BB)						
M&M's® bleu (MMSB) <i>corrigé</i>	135,8 (1,4)	159,3 (2,9)	7,3	2,326 (0,080)	1,982 (0,006)	4,3
M&M's® bleu (MMSB) <i>non corrigé</i>		159,3 (3,0)	7,2	3,100 (0,083)	2,642 (0,008)	5,5
Score-z	—	0	—	1,9	5,3	—
Score-z (ajouts dosés (AD)) <i>corrigé</i>				2,7		

Tableau 6 - Comparaison des résultats pour les bonbons M&M's® entre les mesures corrigées et non corrigées dans le cas des méthodes d'étalonnage externe (EE) et ajouts dosés (AD).

remercient chaleureusement l'Université Paris-Saclay et l'ENS Paris-Saclay pour leur confiance et l'octroi de ce congé et Emmanuelle Cazayus-Claverie pour sa relecture attentive.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] J. Piard et S. Sripathy, « Intérêt de la méthode des ajouts dosés en spectroscopie UV-Visible d'absorption et d'émission : application aux boissons Tonic – Partie 3 : droite d'étalonnage externe *vs* ajouts dosés », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 116, n° 1046, p. 775-794, juillet-août-septembre 2022.
- [2] J. Piard, L. Nodin, F. Maisonneuve et C. Adam, « Méthode des ajouts dosés : principe et applications », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 108, n° 965, p. 931-954, juin 2014.
- [3] ECHA (European Chemicals Agency), « Bleu brillant ». Disponible à l'adresse : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.021.219>
page consultée le 26 août 2025.
- [4] ECHA (European Chemicals Agency), « Bleu patenté V ». Disponible à l'adresse : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.039.671>
page consultée le 26 août 2025.
- [5] ECHA (European Chemicals Agency), disponible à l'adresse : <https://echa.europa.eu/fr/home>
page consultée le 26 août 2025.
- [6] ILSI Europe, disponible à l'adresse : <https://ilsi.eu/publication/the-acceptable-daily-intake-a-tool-for-ensuring-food-safety/>
page consultée le 26 août 2025.
- [7] EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEE-DAP) and *al.*, “Assessment of the feed additive consisting of Patent Blue V for all non-food-producing animal species for the renewal of its authorisation (Versele-Laga NV)”, *EFSA Journal*, vol. 22, n° 4, April 2024.
DOI : <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2024.8722>
- [8] EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS), “Scientific Opinion on the re-evaluation of Brilliant Blue FCF (E133) as a food additive”, *EFSA Journal*, vol. 8, n° 11, p. 1853.
DOI : <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2010.1853>
- [9] Sigma-Aldrich, disponible à l'adresse : <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr>
page consultée le 26 août 2025.

- [10] J. Piard, C. Doré et J.-P. Placial-Marzin, «Discussion sur les limites de loi de Beer-Lambert», *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 116, n° 1048, p. 1043-1056, novembre 2022.
- [11] Proximed, disponible à l'adresse :
<https://www.groupeproxim.ca/fr/article/sante/valeurs-moyennes-de-taille-poids>
page consultée le 26 août 2025.

Complément de l'article

Cet article comporte un complément nommé :

◆ *Annexe.pdf*

Il est disponible sur le site de l'UdPPC sous la forme d'un fichier zippé 10770759.



Jonathan PIARD

Professeur agrégé (PrAg)

Département de chimie

ENS Paris-Saclay

Gif-sur-Yvette (Essonne)



Louana IKAMA

Étudiante en 2^e année

de BTS Métiers de la chimie

ENCBP

Lycée Pierre-Gilles de Gennes

Paris