

50376
1980
40

N° d'ordre : 812

50376
1980
40

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE

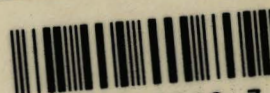
EN SPECTROCHIMIE ET METHODES D'ANALYSE

par

Aubin RANDRIA



**REDISSOLUTION ELECTROCHIMIQUE
PAR POLAROGRAPHIE IMPULSIONNELLE
ANALYSES DANS LES EAUX DE MER**



030 017319 3

Soutenue le 10 mars 1980 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury : MM. J. NICOLE
B. VANDORPE
G. LEPOUTRE

Président
Rapporteur
Examinateur

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M. MIGEON.

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale

M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. MONTREUIL Jean	Biocchimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Sciences de la Terre
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COURBIS Bernard	Sciences Economiques
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Sciences de la Terre
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale

M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DUBRULLE Alain	Physique
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Mathématiques
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEMAIRE Jean	Physique
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquée
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislav	Electronique
M. RICHARD Alain	Biologie

M. RIETSCH François	Chimie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Mathématiques
M. SCHAMPS Joël	Physique
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Biologie
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Chimie
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie Minérale et Méthodologie Analytique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur VANDORPE de m'avoir accueilli dans son Laboratoire. Je le prie de trouver ici l'expression de ma sincère gratitude pour les conseils et encouragements qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer et pour la marque de confiance dont il a fait preuve à mon égard.

Que Monsieur le Professeur NICOLE qui a bien voulu juger ce travail et présider le jury trouve ici l'expression de ma profonde gratitude

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur LEPOUTRE pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer au jury.

Que mes camarades chercheurs et techniciens trouvent ici mention du plaisir que j'ai éprouvé à travailler avec eux.

Nous associons à nos remerciements Melle FAIVRE et Mmes DUBOIS, DHELEMMES, SAINLEGER qui se sont chargées de la réalisation matérielle du présent mémoire.

Tableau de Matière

	Page
INTRODUCTION	1
 <u>Chapitre I</u>	
POLAROGRAPHIE - Appareillage - Mesures	
I) Polarographie à courant continu.....	5
II) Polarographie impulsionnelle surimposée d'amplitude constante.	7
III) Redissolution électrochimique.....	9
1) Mise en oeuvre des opérations.....	9
2) Equation de la vague polarographie d'un système Redox.....	11
3) Concentration et dépôt sur l'électrode.....	13
4) Période de repos.....	16
IV) Appareillage - Produits - Rappels de définitions.....	18
1) Appareillage.....	18
2) Produits utilisés.....	18
3) Précautions.....	19
4) Définitions.....	19
5) Détermination de concentration.....	20
 <u>Chapitre II</u>	
DOSAGE CONJOINT DES METAUX Zn, Cd, Pb, Cu.	
I) INTRODUCTION.....	22
II) Etude des conditions chimiques.....	25
1) Echantillon et mise en oeuvre.....	25
2) Conditions polarographiques.....	25
3) Problème de la non linéarité en eau de mer.....	26
4) Effet de l'acide et du pH (milieu A).....	26
5) Effet de l'acide et du pH (milieu B).....	27
6) Sensibilité et limite de dosage.....	29
7) Conclusion.....	30

III) Effet de la nature, de la période des impulsions et de la vitesse de balayage des potentiels.....	31
1) Introduction.....	31
2) Effet de la nature des impulsions.....	32
3) Effet de la période des impulsions et de la vitesse de balayage des potentiels.....	32
IV) Résultats des analyses d'eaux de mer.....	36
V) Conclusion.....	38

Chapitre III

BISMUTH

I) Rappel bibliographique.....	40
II) Résultats expérimentaux.....	41
1) Choix de l'électrode.....	41
2) Etude des paramètres chimiques.....	42
3) Résultats analytiques.....	44
4) Amélioration de la limite de dosage.....	46
5) Vérifications et déterminations des conditions physiques...	48
6) Résultats analytiques pour la méthode améliorée.....	53
7) Conclusion.....	55

Chapitre IV

MANGANESE

I) Introduction.....	56
II) Influence des paramètres chimiques.....	57
1) Conditions d'analyse.....	57
2) Essais dans l'eau bidistillée.....	58
3) Essais dans l'eau de mer.....	62

III) Influence des paramètres physiques.....	65
1) Nature des impulsions.....	66
2) Amplitude des impulsions.....	66
3) Période des impulsions et vitesse de balayage des potentiels	68
4) Potentiel de préélectrolyse.....	70
5) Durée de la préélectrolyse.....	71
6) Conclusion.....	72
IV) Performance analytique et qualité des mesures.....	73
1) Eau bidistillée.....	73
2) Eau de mer.....	75
3) Applications.....	76
V) Conclusion.....	78

Chapitre V

SELENIUM

I) Rappel bibliographique.....	79
II) Conditions expérimentales.....	81
1) Préparation des échantillons.....	81
2) Conditions polarographiques.....	81
III) Effet des paramètres chimiques.....	81
1) Eau bidistillée.....	81
2) Eau de mer.....	87
IV) Effet des paramètres physiques.....	89
1) Nature des impulsions.....	89
2) Amplitude des impulsions.....	89
3) Période des impulsions et vitesse de balayage des potentiels	90
4) Durée de l'électrodéposition.....	92

5) Potentiel de l'électrodéposition.....	93
6) Conclusion.....	94
V) Performances analytiques et qualités des mesures.....	94
1) Milieu B.....	94
2) Eau de mer.....	95
VI) Conclusion.....	96
RESUME - CONCLUSION.....	97
BIBLIOGRAPHIE.....	101
ANNEXE.....	103

INTRODUCTION

Dans le cadre des activités du laboratoire qui s'orientent vers l'étude des milieux marins, il nous a semblé intéressant d'aborder le dosage par polarographie impulsionnelle de quelques métaux accessibles par cette technique. Les travaux ont été limités à l'eau de mer et concernent l'analyse de métaux toxiques ou "indésirables" ou plus simplement, l'analyse des traces métalliques.

La polarographie impulsionnelle sur goutte de mercure tombante avait déjà permis une amélioration de la détection limite de la méthode par rapport à la polarographie à courant continu. L'utilisation de la redissolution électrochimique, bien que limitée au dosage d'un nombre assez restreint d'éléments, permet dans les cas les plus favorables de déterminer des concentrations inférieures à 10^{-11} at. g/l. Mais en fait la réponse de la méthode dépend de nombreux paramètres.

Les travaux traitant de la caractérisation et du dosage électrochimique d'éléments métalliques à l'état de trace, en solution aqueuse sont nombreux. Ces données bibliographiques ne fournissent très souvent que des résultats obtenus en solution contenant un seul, parfois deux électrolytes principaux. Si l'étude en solution "polyélectrolytique" est peu abordée, le nombre des informations à propos du comportement électrochimique des milieux aqueux naturels perturbés ou non est encore plus restreint. L'influence de nombreuses substances électrolytiques inconnues qui s'y trouvent, vient s'ajouter aux difficultés inhérentes à la détection et au dosage des traces. Dans le cas de dosages effectués dans l'eau de mer, à la complexité de ce milieu du point de vue chimique - cinq anions et cinq cations principaux : Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , F^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} (I) -, il faut ajouter les interactions entre les équilibres chimiques et biologiques et en tenir compte.

La présence dans l'eau de mer de NaCl semble favorable aux travaux par polarographie en redissolution électrochimique, car NaCl est fréquemment utilisé comme électrolyte support. L'ordre de grandeur des limites accessibles par polarographie en redissolution électrochimique devrait permettre d'éviter les opérations d'extraction ou de préconcentration préalable de l'échantillon, donnant à cette technique un avantage certain, si les gammes de travail dans l'eau de mer correspondent aux teneurs qui y sont effectivement rencontrées.

L'exclusion d'opération d'extraction ou préconcentration de l'échantillon et son utilisation directe comme milieu d'analyse ont constitué dans nos essais un impératif absolu. Nous avons cherché à étendre les mesures vers la détermination des faibles traces en abaissant les seuils de dosage. De plus la sensibilité des dosages doit être suffisante pour permettre leur utilisation dans les contrôles relatifs à l'eau de mer.

Parmi les métaux auxquels nous nous sommes intéressés apparaît la tétralogie bien connue en pollution, Zn, Cd, Pb, Cu à propos desquels les informations recueillies dans la bibliographie sont nombreuses. Nous avons abordé un aspect souvent négligé, celui de l'analyse conjointe. Les premiers essais ayant montré une nonlinéarité dans la réponse aux ajouts dosés, nous nous sommes fixés comme objectif l'obtention simultanée des réponses linéaires pour les 4 métaux. Nous avons cherché à définir les conditions chimiques permettant d'y parvenir avec des "performances" suffisantes notamment en ce qui concerne la sensibilité des dosages.

En même temps nous avons contrôlé l'influence de divers paramètres physiques, en particulier la période des impulsions.

Les essais dans l'eau de mer ont par la suite été étendus à quelques métaux pour l'analyse desquels il n'est pas fait souvent appel aux techniques de redissolution. Il s'agit du Bismuth, du Manganèse, et du Sélénium. Nous avons établi les conditions qui permettent leurs déterminations.

L'exposé des travaux et résultats comporte plusieurs parties. Le chapitre I est réservé au rappel des principes de la polarographie par redissolution électrochimique. Les informations relatives à l'appareillage utilisé, les précautions à prendre pour l'analyse, un rappel des définitions et qualités des mesures constituent la seconde partie du chapitre.

Les essais sur le dosage conjoint des éléments Zn, Cd, Pb, Cu sont reportés au chapitre II, ceux relatifs au Bismuth, au Manganèse et au Sélénium font l'objet des chapitres III à V respectivement.

Pour tous ces chapitres, le plan général est le suivant :

- synthèse des données bibliographiques relatives aux travaux sur le ou les métaux traités.
- détermination des conditions chimiques du milieu
- étude de quelques paramètres physiques
- performances analytiques obtenues, notamment le seuil de dosage avec estimation du coefficient de variance dans les conditions de l'analyse de routine limitée à trois déterminations seulement.
- informations sur les teneurs rencontrées dans les échantillons prélevés sur le littoral Nord Pas-de-Calais.

Nous donnons pour mémoire dans le tableau 1 ci-après les teneurs moyennes ou les gammes de concentration rencontrées ($\mu\text{g/l}$), dans l'eau de mer, pour les éléments étudiés.

élément / référence	(2)	(3)	(4)	(5)
Zn	10	5 - 14	1,5 - 10	5
Cd	0,1	Présent	0,11	0,05
Pb	0,03	5	0,6 - 1,5	5
Cu	3	1 - 50	0,5 - 3,5	5
Bi	0,02	0,02	0,02	0,2
Mn	2	1 - 90	0,1 - 8	5
Se	0,4	0,4	4 - 6	4

Tableau 1 - Teneur métallique et gamme des concentrations dans

Les informations propres au littoral Nord Pas-de-Calais, source des échantillons utilisés dans le présent travail sont reportées dans le tableau II.

<u>(6)</u>					<u>(6)</u> + <u>(7)</u>			
	Nb	\bar{m}	mini	maxi	Nb	\bar{m}	mini	maxi
Zn	72	44	1	200	72	44	1	200
Cd	72	0,60	0,2	5,5	432	0,8	0,02	5,5
Pb	72	2,72	0,3	64	432	12	0,3	180
Cu	72	4,81	0,5	25	432	10	0,5	207
Mn					360	8,3	5	25

Tableau II - Teneur métallique ($\mu\text{g}/\text{l}$) dans l'eau de mer du littoral Nord Pas-de-Calais



CHAPITRE I

- POLAROGRAPHIE - APPAREILLAGE - MESURES -

Dans les paragraphes suivants, nous nous bornerons à rappeler les principes des méthodes utilisées. Pour plus de détails, on se reportera aux traités généraux relatifs aux méthodes électrochimiques (8, 9, 10). Pour notre part, nous insisterons sur les méthodes de redissolution électrochimique, et ne donnerons à propos des méthodes polarographiques à courant continu et impulsionnelle que le minimum nécessaire à la compréhension de la technique de redissolution.

I) POLAROGRAPHIE A COURANT CONTINU.

Le tracé de la courbe intensité-potentiel d'un système électrochimique, s'obtient, en faisant varier de manière linéaire, la tension continue imposée entre l'électrode indicatrice polarisable et l'électrode de référence.

Le montage le plus utilisé est en fait le montage à trois électrodes qui présente l'avantage de diminuer la chute ohmique due au passage du courant dans la solution. Il permet en outre, grâce à la contre-électrode, la mesure du potentiel vrai de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence stable quoique non traversée par le courant. Ce schéma est représenté sur la figure I.1.

Les informations déduites de la courbe de polarisation appelée aussi "vague polarographique" représentée sur la figure I.2 sont de plusieurs types :

- informations qualitatives : potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ caractéristique de l'espèce qui se réduit ou s'oxyde.
- informations quantitatives : intensité du courant limite de diffusion I_D , proportionnelle à la concentration C de la substance en solution.

$$I_D = k' C$$

k' : coefficient de proportionnalité.

le courant I_D est limité par les processus de diffusion.

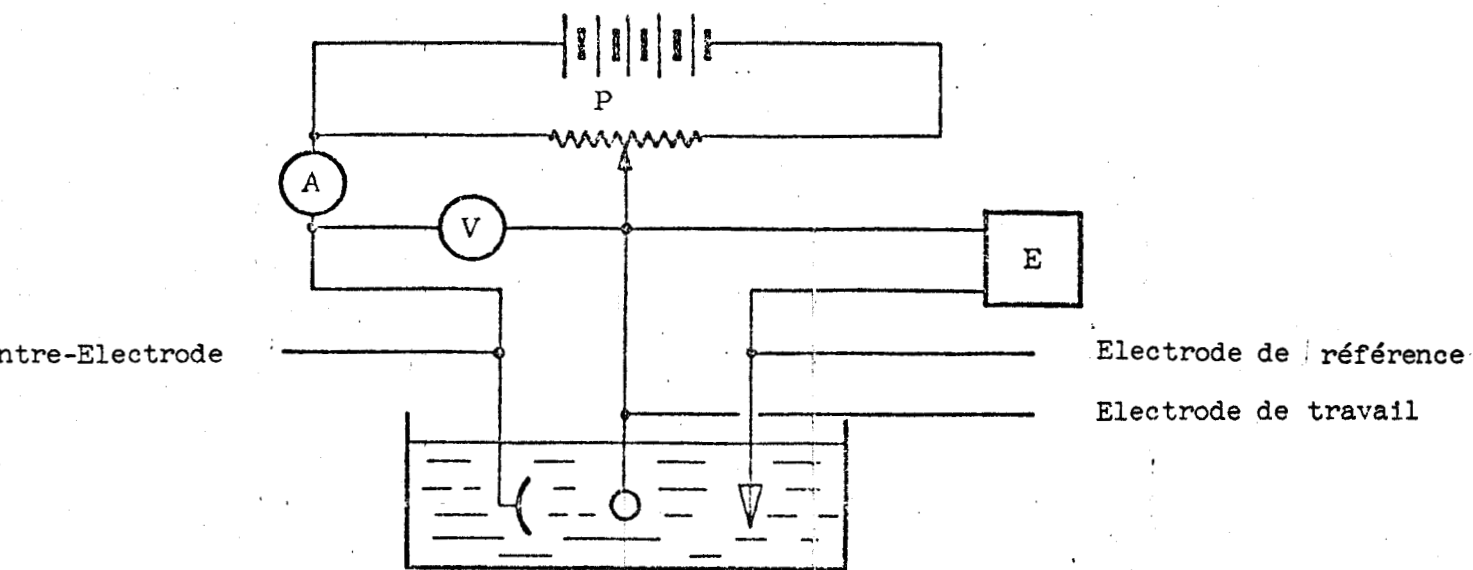


Figure 1.1 Montage à trois électrodes

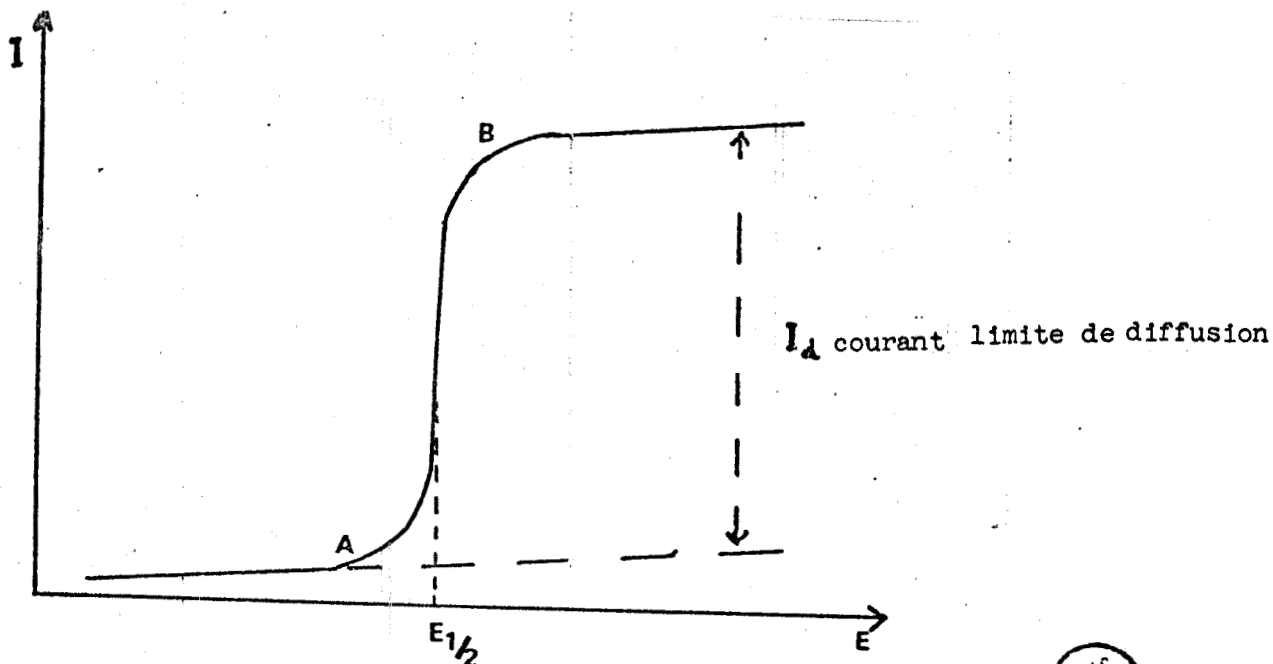


Figure 1.2 Courbe $I=f(E)$



En outre, la présence d'un courant capacitif dû à la charge et décharge de la double couche à l'interface électrode-solution est cause de la limite inférieure du domaine de concentration mesurable par cette méthode, environ 10^{-5} M/l dans les cas les plus favorables.

Des phénomènes d'adsorption des produits oxydés ou réduits obligent à utiliser une électrode de travail dont les gouttes de mercure sont régulièrement renouvelées.

Enfin lorsque deux substances s'oxydent ou se réduisent à des potentiels $E_{1/2}$ trop voisins, cette méthode ne permet ni la caractérisation, ni le dosage, les vagues étant difficiles à séparer. Un écart de 100 mV est pratiquement la limite généralement admise.

II) POLAROGRAPHIE IMPULSIONNELLE SURIMPOSEE D'AMPLITUDE CONSTANTE

En superposant de manière périodique à la tension continue de balayage des impulsions de durée et d'amplitude constantes (fig. 1. 3a), deux composantes impulsionnelles viennent s'ajouter à la composante faradique initiale (fig. 1. 3b)

- une composante capacitive, due à la charge et la décharge du condensateur formé par la double couche d'Helmoltz (fig. 1.3c).

- une composante faradique, due à l'impulsion (fig. 1. 3d).

Le courant capacitif décroît beaucoup plus rapidement que le courant faradique et il est possible de ne mesurer que ce dernier, en choisissant convenablement le temps d'échantillonnage de courant, au moment où la composante capacitive est négligeable, (fig. 1. 3 f).

L'intensité du courant que l'on mesure est alors donnée par la relation :

$$I = k' \Delta E.S.C$$

ΔE = amplitude des impulsions

C = concentration de la substance dans la solution

S = surface de l'électrode

k' = coefficient de proportionnalité

3a Forme du signal surimposé
 ΔE : amplitude de l'impulsion

3b Composante du courant faradique due à la variation linéaire de la tension imposée :

$$i_1 = K_1 \tau^{1/6}$$

3c Courant capacitif dû à l'impulsion : $i_2 = K_2 \cdot e^{-t}$

3d Courant faradique dû à l'impulsion : $i_3 = K_3 \cdot t^{-1/2}$

3e Courant résultant :
 $i_4 = i_1 + i_2 + i_3$

3f Courant mesuré durant l'échantillonnage.

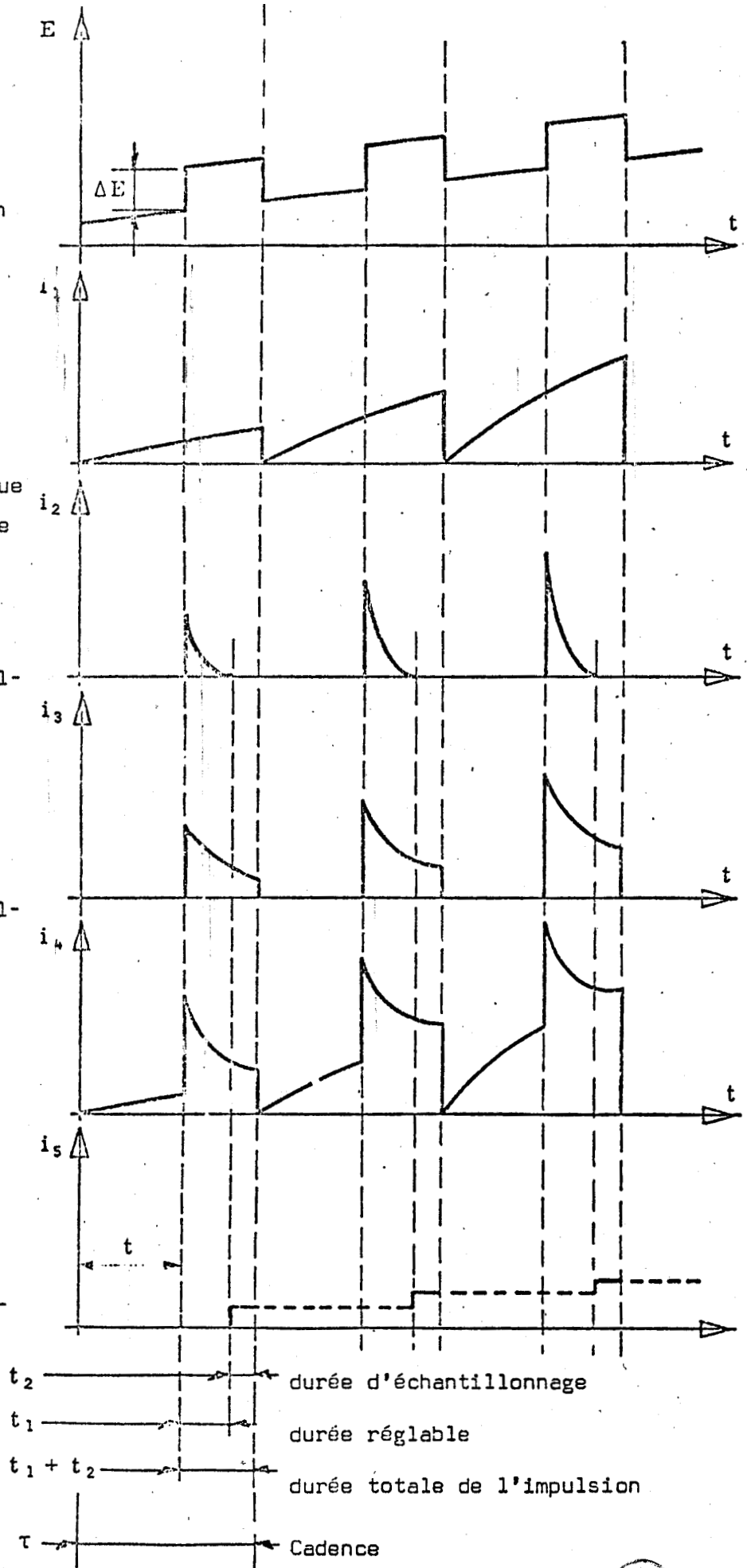


Figure 1. 3



La polarographie impulsionnelle permet d'obtenir de meilleures performances analytiques. Ainsi, on pourra exploiter des potentiels de demi-vague dont l'écart est de l'ordre de 50 mV seulement et travailler à des concentrations limites plus faibles. Le seuil est pratiquement de l'ordre de 10^{-7} M/l, pour les systèmes réversibles, et l'avons obtenu expérimentalement. Dans les cas les plus favorables, nous avons obtenu à propos de l'eau de mer, la détection limite à 2.10^{-8} M/l pour le titane.

Cependant, si la solution est extrêmement diluée, à des concentrations inférieures à 10^{-8} M/l, la technique n'est plus suffisante.

III) REDISSOLUTION ELECTROCHIMIQUE

C'est la méthode que nous avons utilisée pour nos analyses. Les premiers travaux effectués avec cette technique utilisaient l'électrode de mercure. Ainsi, seuls les éléments conduisant à la formation d'amalgame peuvent être dosés par cette méthode. A la suite de l'évolution de la technologie les éléments dont on peut faire une électrodéposition sur une électrode métallique (Au, Pt, ...) ou de graphite, peuvent être aussi analysés par cette technique.

1) Mise en œuvre des opérations

Trois étapes interviennent dans la réalisation des mesures.

a) Dépôt, formation d'amalgame

Les substances dissoutes sont concentrées sous forme d'amalgame, à la surface de l'électrode indicatrice par électrolyse à un potentiel tel que le courant limite de diffusion de la polarographie à courant continu soit atteint. Ce courant limite étant fonction de l'épaisseur de la couche de diffusion, une agitation reproductible de la solution est nécessaire et favorise ainsi le dépôt. Dans la pratique pour cette étape, outre les paramètres électriques, le paramètre le plus important sur l'intensité du signal est le temps de dépôt. Quelque soit le temps de dépôt, la quantité d'amalgame formé est directement liée à la concentration de la solution.

b) Période de repos

Une période de repos préconisée par la majorité des auteurs, laisse à l'amalgame le temps pour assurer l'homogénéisation lorsqu'on utilise la goutte de mercure comme électrode de travail. Elle s'effectue en laissant la solution sans agitation, limitant au maximum l'arrivée d'ions de la solution à proximité de l'électrode.

En fait, comme nous le verrons par la suite, cette période de repos n'est pas nécessaire dans tous les cas, et même on a parfois intérêt à effectuer la "redissolution" sans aucune attente.

c) Redissolution

La redissolution est obtenue en imposant un potentiel à l'électrode indicatrice. Le plus souvent on opère par un balayage linéaire du potentiel: selon la substance et la réaction chimique désirée, le balayage s'effectue à partir d'un potentiel initial vers les potentiels plus négatifs; c'est la méthode de redissolution cathodique. Si le balayage est effectué vers les potentiels plus positifs, il s'agit de la redissolution anodique.

Dans les deux cas, l'intensité du signal, obtenu est proportionnelle à la concentration du métal dans l'amalgame.

Dans la plupart des travaux, cette étape s'effectue sans agitation de la solution. Dans certains essais, nous montrons qu'on a au contraire intérêt à effectuer la redissolution avec agitation de la solution.

Les diverses étapes de la méthode sont mises en évidence sur l'enregistrement de la figure 1.4 qui montre l'allure générale d'une courbe de polarisation. Le tableau 1. 1 résume les divers paramètres physiques qui influencent les mesures.

	Electrolyse	Repos	Redissolution
Potentiel	$E_{el} = \text{constant}$	$E_{el} = \text{constant}$	$E = f(t)$
Temps	T_1	T_R	T_2
Agitation	constante	- oui - non	- oui - non
Courant	I_{el}	$I_{el} \rightarrow I_D$	$I_P = f(E)$

Tableau 1. 1

Paramètres intervenant lors de la redissolution

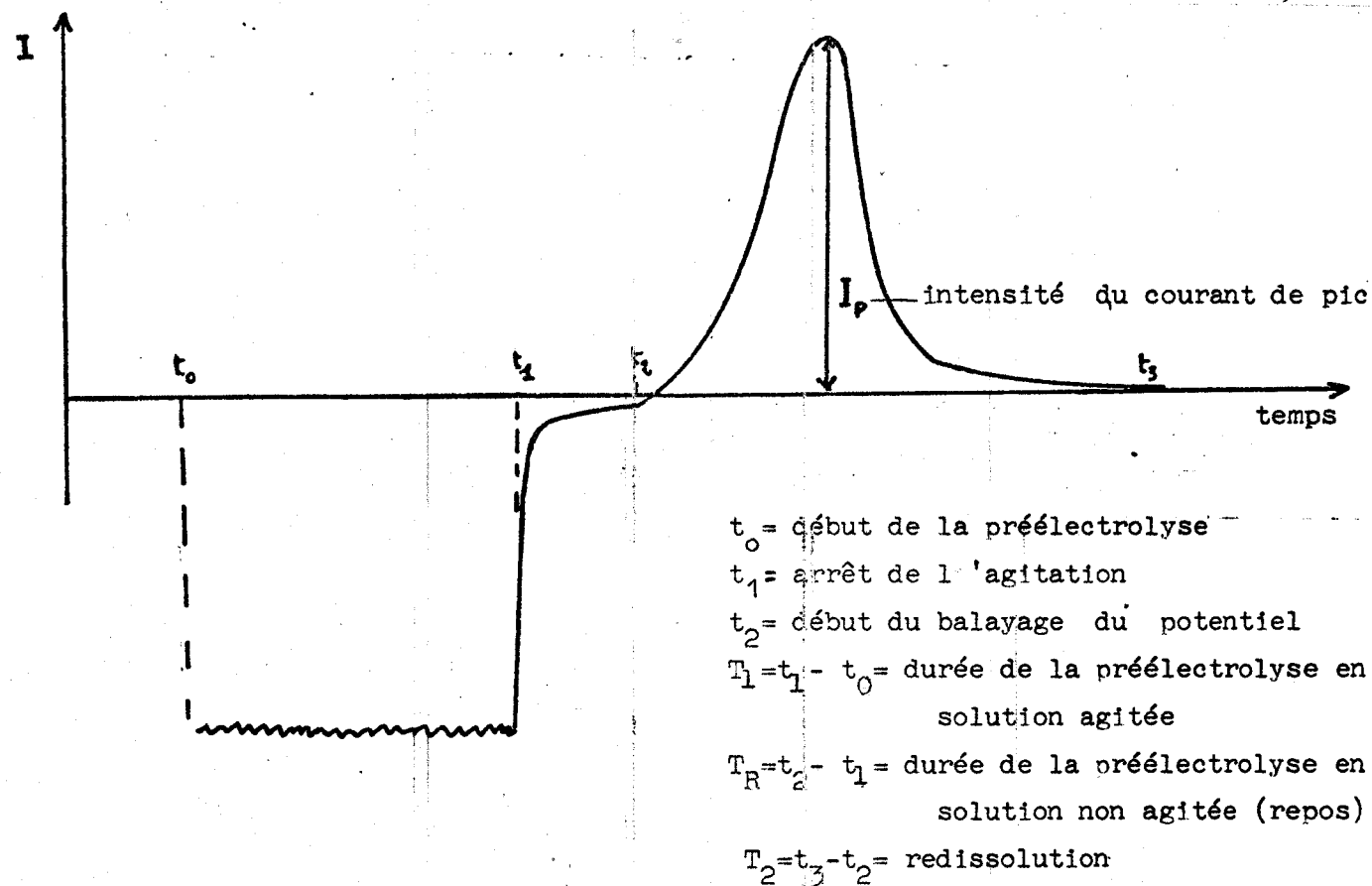
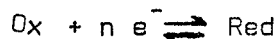


Figure 1. 4



2) Equation de la vague polarographique d'un système Redox

Soit le système redox



considérons l'exemple d'une réduction des ions métalliques correspondant au degré d'oxydation n du métal, dont seule la forme réduite est soluble dans le mercure en formant un amalgame. L'expression du potentiel de l'électrode est donnée par la relation :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \text{Log } k_1 \frac{C_1}{C_0} \quad (1)$$

T_0 : température absolue

E_0 = potentiel standard du couple redox

R = constante des gaz parfaits

k_1 = constante caractéristique du métal amalgamé sur la couche de Hg

C_1 et C_0 sont respectivement les concentrations du métal dans l'amalgame et dans la couche de solution au voisinage de la surface de mercure.

Dans la phase mercurielle, on peut écrire :

$$C_1 = k_2 I \quad (2)$$

k_2 est une constante, fonction de la diffusion de l'ion dans la couche de mercure.

Par suite de la diffusion, la différence de concentration des ions dans la solution, C et celle C_0 des ions dans la couche au voisinage de l'électrode est également proportionnelle à I

$$C - C_0 = k_3 I \quad (3)$$

k_3 est une constante fonction de la diffusion de l'ion dans la couche formée par la solution au voisinage de l'électrode.

L'expression du potentiel s'écrit :

$$E = E_0 - \frac{RT_0}{nF} \log \frac{k_1 k_2 I}{C - k_3 I} \quad (4)$$

Pour de très faibles intensités de courant, la valeur $k_3 I$ est négligeable, car elle correspond à un très faible appauvrissement dû à la diffusion. L'expression du courant alors obtenu s'écrit :

$$I = \frac{C}{k_1 k_2} \left[\exp - \frac{nF}{RT_0} (E - E_0) \right] \quad (5)$$

Le graphe $I = f(E)$ correspondant est celui de la figure I.2 précédemment donné. Mais lorsque le courant (expression 3) est trop fort pour que l'on puisse négliger le terme représentatif de l'appauvrissement dû à la diffusion, l'expression de I ne peut se simplifier.

I s'écrit alors :

$$I = \frac{I}{k_1} \frac{C}{\frac{k_1 k_2}{k_3} \exp \left(- \frac{nFE}{RT_0} \right) + 1}$$

La valeur limite de l'intensité I_d est obtenue quand C_0 tend vers 0, l'expression (3) est alors :

$$I_d = \frac{C}{k_3} \quad (6)$$

Cette intensité qui représente la valeur du courant de diffusion limite est indépendant des constantes caractéristiques du métal. Elle est fonction uniquement de la concentration et de la diffusion.

Les coordonnées du point d'inflexion de la courbe AB (fig. I.2) sont :

$$I = \frac{I_d}{2} = \frac{C}{2 k_3}$$

$$E_0 = E_{1/2} = - \frac{RT_0}{nF} \log k_1 \frac{k_2}{k_3}$$

E_0 est donc indépendant de la concentration,

L'équation de E s'écrit :

$$E = E_0 - \frac{RT_0}{nF} \log \frac{I}{(I_d)_c - I} \quad (7)$$

$(I_d)_c$ représente le courant de diffusion limite cathodique.

La relation 7, appelée aussi équation de Heyrosky-Ilkovic, représente la courbe de polarisation dans la région AB de la figure I.2.

Dans le cas d'une oxydation, l'équation correspondante s'écrit :

$$E = E_0 + \frac{RT_0}{nF} \log \frac{I}{(I_d)_a - I} \quad (8)$$

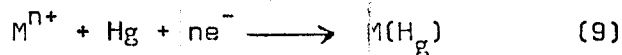
$(I_d)_a$ est alors le courant de diffusion limite anodique.

3) Concentration et dépôt sur l'électrode

Deux procédés liés à la nature de l'électrode permettent d'effectuer la concentration. Il s'agit de la formation d'un amalgame lorsqu'on utilise une électrode de mercure ou d'un dépôt électrochimique effectué sur l'électrode solide.

a) Formation de l'amalgame

Au cours de la préélectrolyse, à potentiel constant correspondant au palier de diffusion de la vague de réduction du cation, l'élément est concentré à la surface de l'électrode sous forme d'amalgame



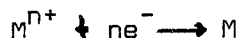
Le nombre d'éléments dosables est limité par les propriétés des amalgames ainsi formés :

- solubilité du métal dans le mercure.
- interactions éventuelles entre le métal dissous et le mercure ou entre les métaux dans le cas d'amalgames multiples".
- propriétés électrochimiques de l'amalgame qui déterminent les conditions de l'analyse.

En effet, l'amalgame est un système métallique complexe dans lequel le mercure est un des composants jouant le rôle de solvant. Dans le cas où plusieurs métaux sont simultanément présents dans la solution mercurielle, des composés du type Hg-X ou Hg-X-Y ou X-Y entre les métaux dissous peuvent se former. De tels composés affectent les propriétés de l'amalgame et semblent entraîner des perturbations sur la linéarité $I = f(C_X)$. Nous aurons l'occasion de revenir sur cette question dans le travail expérimental. Si elle est gênante dans certains cas, la formation de ces composés est mise à profit pour le dosage d'autres éléments tel que le sélénium. La formation de l'amalgame permet de concentrer sur l'électrode les traces métalliques dissoutes dans la solution. Le mécanisme est le même lors de l'utilisation de film de mercure déposé sur un support carbone vitreux. Dans ce dernier cas, la diffusion au sein de l'épaisseur de mercure est considérée comme nulle.

b) Dépôt électrochimique

Dans le cas de l'utilisation d'une électrode solide métallique ou de graphite, la formation d'un dépôt électrolytique correspond à la réaction :



Quel que soit le type d'électrode utilisée, ce phénomène d'enrichissement "apparent" au niveau de l'électrode permet la détection des traces et microtraces dans des conditions les plus favorables et explique l'intérêt de la méthode de redissolution électrochimique.

Seule l'électrode de mercure goutte et film a été employée dans la partie expérimentale, le calcul de la masse déposée sera effectuée dans ce cas.

c) Calcul de la masse déposée dans le cas de formation d'amalgame.

Lors de la préélectrolyse, il se forme un amalgame selon la réaction (9).

La quantité de métal amalgamée ou déposée est proportionnelle à la concentration du cation en solution.

Quel que soit le type de redissolution mise en oeuvre, redissolution anodique ou cathodique, le courant d'électrolyse est proportionnel à la concentration en solution :

$$i = kC$$

$i dt = kCdt$ correspond à une quantité de métal déposé pour une quantité d'électricité q .

$$\frac{dq}{nF} = \frac{kC}{nF} dt$$

nF étant le nombre de Faradays nécessaire pour déposer un atomegramme de métal. Pendant l'intervalle de temps dt , la concentration a varié de dc et on aura :

$$- n.F.V.dc = kCdt$$

V étant le volume de la solution, on en déduit :

$$dc = - \frac{kC}{nFV} dt$$

$$\frac{dc}{C} = - \frac{k}{nFV} dt$$

en intégrant : $\text{Log} \frac{C}{C_0} = - \frac{k}{V nF} t$

on obtient : $C = C_0 \exp - \frac{kt}{nF V}$ (10)

où C_0 est la concentration initiale de l'espèce en solution. La quantité de métal déposé pendant une durée de préélectrolyse t est :

$$m = V(C_0 - C)$$

En remplaçant C par sa valeur (10), on a :

$$m = VC_0 \left[1 - \exp \left(- \frac{kt}{VnF} \right) \right]$$

Dans la pratique, la quantité d'amalgame formée pendant la préélectrolyse peut être considérée comme proportionnelle à la concentration initiale de l'ion en solution, pour des temps t allant jusqu'à 15 mn dans les cas les plus courants ou pouvant atteindre 30 mn, voire 60 mn dans les cas exceptionnels (11).

4) Période de repos

Durant cette étape, l'électrode est maintenue au potentiel d'électrodéposition en absence d'agitation de la solution. Cette période permet l'arrêt des mouvements de convection dans la solution et selon divers auteurs, l'homogénéisation de l'amalgame. Shain et Lewison (12) considèrent que l'amalgame s'est déjà pratiquement homogénéisé 30 secondes après l'arrêt de l'agitation, tandis que Vasilova et Vinogradova (13) ont montré que la durée de ce temps de repos requis dans le cas d'une goutte de mercure est inversement proportionnelle au temps d'électro-déposition.

Pour De Vries et Van Dalen (14) deux secondes seulement suffisent à obtenir une concentration uniforme dans le cas d'une électrode à film de mercure.

Selon ces auteurs, cette période de repos s'avère nécessaire pour assurer une bonne reproductibilité de la mesure, Dans nos essais, nous avons constaté l'intérêt de cette période de repos, pour l'analyse du Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Se.

Par contre pour l'analyse du bismuth, lorsqu'on travaille aux très faibles concentrations, cette période de repos s'avère gênante et son influence est négative sur l'intensité du signal.

5) Redissolution

La variation linéaire du potentiel est exprimée par la relation

$$E = E_{e1} + vt$$

E = potentiel de l'électrode au temps t

v = vitesse de balayage

On utilise couramment des vitesses de balayages des potentiels de 2 à 10 mV/s

En polarographie, à balayage continu sans impulsions surimposées, l'intensité du courant du pic (I_p) pour le cas d'une goutte de mercure pendante est donnée par la relation :

$$I_p = kC v^{1/2}$$

k = coefficient de proportionnalité

C = concentration en espèce électroactive

v = vitesse de balayage

Par contre avec un film de mercure, pour de très fines épaisseurs, I_p est approximativement proportionnelle à v (15). Ce résultat attendu est justifié par la diffusion au sein du film de mercure qui est alors négligeable.

Quelle que soit l'électrode utilisée, le pic obtenu est dissymétrique. Un glissement de potentiel du pic vers les potentiels les plus positifs et une augmentation de la largeur (W_p) dépendant de la vitesse de balayage sont observés tant en goutte de mercure pendante qu'avec le film de mercure.

Avec surimposition d'une tension sinusoïdale à la tension continue (16), l'intensité du courant du pic, pour un système réversible est donnée par la relation :

$$I_p = k\Delta E.C.W^{1/2}$$

dans laquelle : k = coefficient de proportionnalité

ΔE = amplitude de la tension sinusoïdale surimposée

W = pulsation

C = concentration

Dans le cas de redissolution en polarographie impulsionnelle, il semble que les lois théoriques n'aient pas encore été calculées. Toutefois, expérimentalement, on a constaté que le pic obtenu est symétrique et sa hauteur proportionnelle à :

t = temps de préélectrolyse

C = concentration de l'espèce électroactive

ΔE = amplitude des impulsions

d = diamètre de la goutte (cas d'une goutte de mercure pendante)

Quant à l'influence de la vitesse de balayage du potentiel continu, elle n'intervient pratiquement pas sur l'intensité du courant de pic (17).

IV) APPAREILLAGE - PRODUITS - RAPPELS DE DEFINITIONS

1) Appareillage *

L'appareillage utilisé est un ensemble polarographique Tacussel comportant les éléments suivants :

- un polarographe impulsionnel type PRG 5
- un programmeur opérationnel type Polaromate
- un enregistreur type EPL 20 permettant une expansion d'échelle
- une cellule de mesure thermostatée, permettant un montage à trois électrodes et le barbotage d'azote, contenant un volume de travail de 25 cc d'échantillon.

Lorsqu'on utilise l'électrode stationnaire à goutte de mercure, un potentiomètre permet de régler la vitesse de rotation de l'agitateur magnétique, Pour améliorer la reproductibilité des gouttes de mercure nous avons gravé des subdivisions aux graduations initiales du vernier de l'électrode de Kemula.

Avec l'électrode tournante type EDI avec embout de carbone vitreux type EM/EDI/CV, une unité électronique d'asservissement type CONTROVIT permet de régler la vitesse de rotation du disque tournant.

Avant chaque série d'expérience, l'embout de carbone est poli avec du papier abrasif très fin.

Pour la préparation du film de mercure, nous avons adopté la méthode suivante proposée dans la littérature (18) :

Une solution d'eau de mer filtrée sur membrane de porosité 0,45 μm est ajustée à $\text{pH} = 2$ avec HNO_3 . Puis la concentration en mercure dans la solution est portée à $4 \cdot 10^{-5}$ M/l par ajout de solution étalon $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Après désoxygénation, on effectue le dépôt de Hg, à $-0,5\text{V}$ pendant 5 minutes.

2) Produits utilisés

Les solutions des chlorures et bromures des métaux alcalins et des divers complexants utilisés sont préparées à partir des produits suprapurs Merck, qui sont aussi utilisés à l'état solide le cas échéant. Les titrisols Merck sont employés pour la préparation des solutions étalon standard. Les

* Le financement du matériel nécessaire à cette recherche a été en partie subventionné par l'Etablissement Public Régional du Nord.

solutions acides sont préparées à partir de produit Prolabo Normatom.

L'eau est déionisée puis bidistillée sur appareil en quartz. Le mercure utilisé pour le remplissage de l'électrode à goutte est du mercure hexadistillé.

3) Précautions

Les cellules de mesure ne sont utilisées qu'après avoir été soigneusement rincées et laissées au repos durant 12 heures remplies avec de l'eau bidistillée.

Lorsque la déoxygenation est nécessaire, elle est effectuée par barbotage d'azote U pendant 20 à 30 minutes. La solution est ensuite maintenue sous atmosphère renouvelée d'azote. Le pH de la solution étalon est ajusté à la même valeur que celle de la solution à analyser. Les ajouts de solution standard sont effectués à l'aide de microseringue et le pH des solutions est vérifié avant et après chaque dosage.

4) Définitions

a) Limite de détection et de dosage expérimentales.

Nous avons retenu les définitions proposées dans les travaux CNEOX (19), pour les limites expérimentales de détection et de dosage. Nous considérons comme seuil de détection la concentration correspondant à un signal d'une hauteur de pic de 2,5 mm, obtenu sur l'enregistreur en utilisant la sensibilité la plus grande que permet les conditions chimiques. Le seuil de dosage est fixé au double du seuil de détection. Ces définitions s'appliquent aux mesures effectuées sur électrode pendante. En fait ces limites sont soumises à des variations dépendant de la qualité de l'enregistrement obtenu et principalement de la ligne de base qui reflètent elle-même l'influence du milieu utilisé pour l'analyse. Ce cas sera abordé lors de l'étude du bismuth.

Dans les cas favorables, compte-tenu de la teneur métallique effective du milieu, nous avons obtenu expérimentalement le signal limite, correspondant à l'ajout de la concentration limite de dosage déterminée à partir de la courbe $I = f(c)$

b) Sensibilité

La sensibilité de la méthode est définie par le rapport de l'accroissement de courant mesuré I à l'accroissement correspondant de la concentration, $s = \frac{\Delta I}{\Delta c}$. Nous l'exprimons en nA/PPb.

c) La fidélité (variance de la méthode)

Pour présenter nos résultats analytiques, nous avons adopté la notion de limite de confiance suivant la loi de Student.

x étant les valeurs mesurées

n = le nombre de mesure

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}$$

Si α est la valeur du coefficient de Student à 90 % de probabilité, la limite de confiance Δ correspondant est alors :

$$\Delta = \frac{\sigma}{n} \times \alpha$$

On obtient le coefficient de variance en % : $\frac{\Delta \times 100}{\bar{x}}$

5) Détermination de concentration

On procède par la méthode des ajouts dosés. Cette technique consiste à ajouter à l'espèce à analyser des quantités connues C_1, C_2, C_3 d'une solution étalon. L'étalonnage est donné par la variation de l'intensité du courant de pic en fonction des ajouts. La concentration inconnue est donnée par extrapolation à l'origine de la droite d'étalonnage ainsi tracée (Cf. fig. 1. 5.)

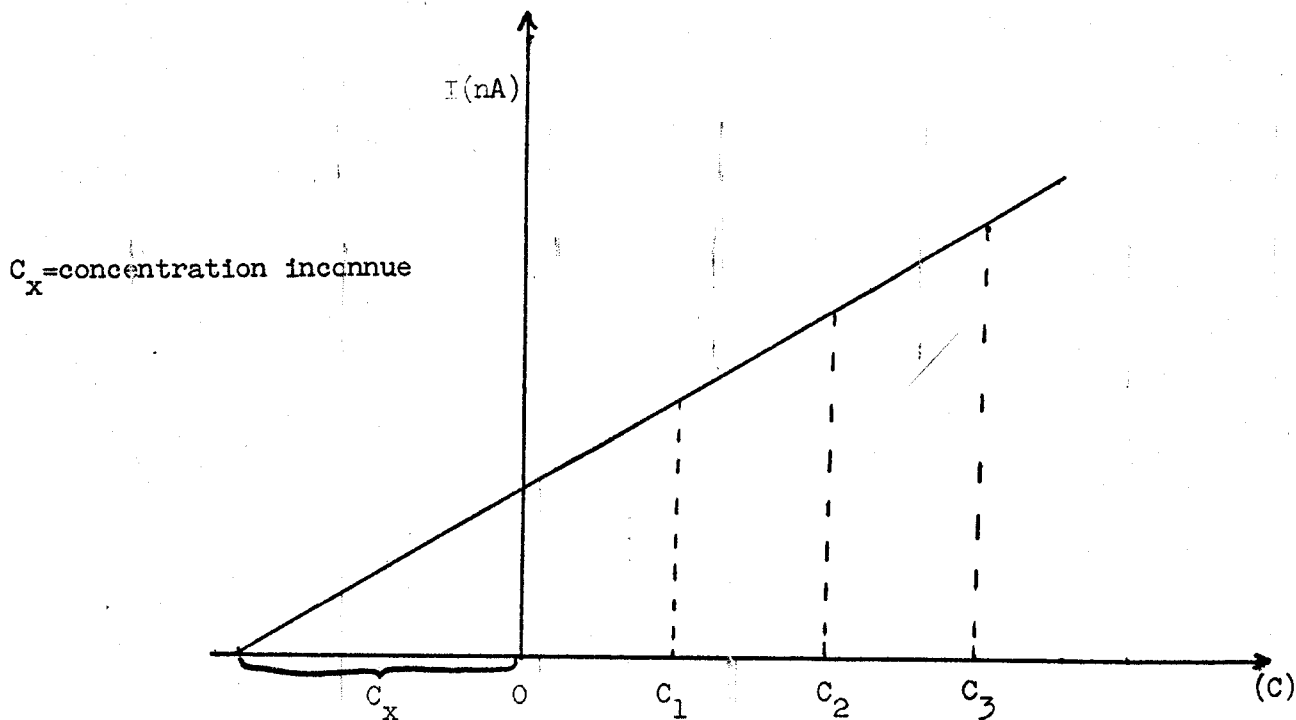


Figure 1.5

La méthode s'applique lorsqu'on a la linéarité avec le plus grand nombre d'ajout. Nous aurons l'occasion d'y revenir dans le chapitre II.



CHAPITRE II

DOSAGE CONJOINT DES METAUX Zn, Cd, Pb, Cu

I) INTRODUCTION

Si de nombreux travaux abordent le dosage par polarographie des éléments Zn, Cd, Pb, Cu, la majeure partie de ceux-ci s'intéresse au dosage de l'un ou l'autre des éléments. Peu de travaux, en fait concernant les particularités propres à leur dosage conjoint, malgré l'intérêt, ne serait que par le gain de temps obtenu.

C'est cet objectif que nous avons retenu pour cette partie de travail avec un critère d'appréciation : l'obtention simultanée de la linéarité des réponses lors de la mise en oeuvre des ajouts dosés. Cette linéarité devrait à notre avis couvrir la gamme jusqu'à 5 fois, au moins la teneur moyenne des eaux océaniques (2), soit 140 PPb Zn ; 2.2 PPb Cd et 22 PPb Pb et Cu. Devant la diversité des informations recueillies, il nous semblé nécessaire d'effectuer une étude systématique. Différents types d'électrode sont utilisés pour le dosage de ces éléments : électrode à goutte de mercure pendante (Kémula), électrode tournante à film de mercure déposé le plus souvent sur graphite.

G. DUYEKAERTS et collaborateurs (20), en utilisant une électrode de Kémula, HCl comme acidifiant de la solution, ont tenté de préciser l'influence du pH sur les résultats de l'analyse. Ils signalent que les résultats des analyses diffèrent notablement pour un même échantillon selon les conditions opératoires et la technique de mesure. Ils ont constaté que pour un échantillon donné, la mesure de la concentration en Cd est pratiquement indépendante du pH, tandis que l'on observe une décroissance de Pb et Cu due à une augmentation du pH. Une forte diminution des signaux du zinc observée lorsque l'acidité augmente.

L'hypothèse proposée par ces auteurs pour expliquer les phénomènes est la destruction de ces complexes ligands organiques-métaux.

Nuremberg et son équipe (21) pour l'analyse de l'eau de mer, ou biomatrice, effectuent les dosages à pH = 1,7 avec HCl, afin de minimiser l'influence de chélates susceptibles d'être initialement présents. Ils opèrent

également en tampon acétate de pH 4,7. Dans le cas d'une électrode à film de mercure, ils s'intéressent seulement au Cu, Pb, Cd. Ceci laisse à suggérer une certaine difficulté dans la détermination de la teneur en Zn.

Abudllah et collaborateurs (22) utilisant le même tampon acétate mais à pH = 5,8 avec une électrode à film de mercure ont montré que des difficultés apparaissent pour le dosage du zinc en présence d'autres métaux. La formation de composés intermétalliques est citée pour expliquer la décroissance du pic du Cu en présence de Zn et inversement.

Nuremberg (21) dose également à pH = 2 avec HCl sur film de mercure. Combon et collaborateurs (23) utilisent la technique à dépôt de mercure sur tige de graphite, pour la détermination conjointe de quatre métaux à pH = 4, et notent une difficulté de dosage pour ces valeurs de pH inférieures à 3.

Huyng Ngoc Lang (24) utilisant la même technique, travaille à pH = 4 afin de déterminer les complexes dans lesquels se trouvent engagés les éléments dans leur milieu naturel. L'influence du pH sur l'intensité du signal s'est avérée essentielle. En effet, et surtout pour le Zn, les variations d'amplitude du pic sont importantes.

J. Charlou (19) effectue les dosages soit en milieu nitrique pH = 4,5 soit au pH de l'eau de mer naturelle en utilisant la goutte pendante comme électrode. Il en est de même pour Devillier (25).

La détermination conjointe de Cu, Pb, Cd et une étude comparative entre le film de mercure et goutte de mercure pendante a été étudiée par Lund et ONSHUS (26) au pH de l'eau de mer naturelle.

Dans une note de laboratoire (17) on mentionne le dosage de ces quatre métaux à pH = 2 en acidifiant par HCl.

L'étude systématique que nous proposons d'effectuer, aborde l'influence des paramètres chimiques du milieu. Notamment la nature de l'acidifiant retenu et les conditions de pH, qui semblent être primordiales comme l'indiquent les informations ci-dessus, lors de l'étude dans l'eau de mer,

Nous avons appliqué les mêmes études à l'eau bidistillée contenant

différentes concentrations de NaCl.

Une fois les meilleures conditions chimiques réunies, nous nous sommes intéressés aux paramètres physiques, notamment la nature et période des impulsions, et la vitesse de balayage des potentiels en se référant aux données bibliographiques (26). Ces essais sont effectués dans l'eau de mer en utilisant comparativement l'électrode à goutte de mercure pendante et l'électrode à film de mercure.

II) ETUDE DES CONDITIONS CHIMIQUES

1) Echantillons et mise en oeuvre

L'eau de mer naturelle, est filtrée sur membrane filtrante de porosité $0,45 \mu$ avant utilisation. Les échantillons sont ensuite acidifiés à $\text{pH} = 2$ avec HCl , HClO_4 , H_2SO_4 et HNO_3 acides les plus couramment utilisés. Ce procédé permet de bloquer la solution et de libérer des métaux formant des chélates avec les matières organiques (21). Cette préparation conduit à l'échantillon "milieu A". L'eau bidistillée sera désignée par la suite "milieu B."

Les solutions ainsi obtenues sont ramenées au pH désiré dans la gamme de 2 à 8, par ajout de solution de NaOH . Ceci nous apporte l'avantage de conserver la même concentration en anions provenant de l'acidifiant, indépendamment du pH.

La méthode des ajouts dosés est utilisée par la suite. Une solution unique a été constituée, contenant à la fois les quatre métaux de façon à couvrir les gammes de concentrations étudiées. Ces solutions étalons sont ajustées, selon la procédure utilisée pour les échantillons, au pH de travail. La valeur du pH est contrôlée dans la cellule de mesure, avant et après ajouts.

2) Conditions polarographiques

Le potentiel de pic du zinc (-1 V), le plus négatif des potentiels des quatre éléments, impose d'utiliser un potentiel inférieure à cette valeur pour l'électrodéposition conjointe des quatre métaux. Nous avons adopté la valeur de $-1,2 \text{ V}$, valeur que l'on rencontre généralement dans la littérature pour l'analyse du Zn.

Les autres conditions polarographiques sont :

- durée de la préélectrolyse : 300 secondes
- amplitude des impulsions * : 20 mV avec surimposition des impulsions
- période des impulsions : 0,5 seconde
- vitesse de balayage des potentiels : 4 mV/s

* L'utilisation d'une amplitude des impulsions de 50 mV devrait améliorer la sensibilité de l'analyse alors que celle de l'amplitude 20 mV est parfaitement satisfaisante. Aussi, il ne nous a pas semblé nécessaire de prendre une valeur différente qui aurait faussé la comparaison avec les informations bibliographiques.

3) Problème de la non linéarité en eau de mer

Les courbes d'étalonnage 2.1 et 2.2 à deux échantillons, l'un, l'eau de mer brute, pH non contrôlé, initialement 8,1, l'autre, l'eau de mer acidifiée par HNO_3 pH = 6 illustrent quelques-uns de nos premiers essais. Ces courbes montrent que les ajouts dosés ne donnent pas des réponses linéaires simultanément avec les quatre éléments lorsqu'on effectue leurs dosages dans les gammes de concentration étudiées. Si la linéarité est obtenue pour le Cd et, Zn avec l'eau de mer brute, seul le cadmium donne une linéarité de la courbe avec l'eau de mer acidifiée. Avec les autres métaux, la linéarité est limitée sur des gammes de concentrations variables.

Si on prend l'exemple du plomb, dans les deux cas (eau de mer brute et eau de mer acidifiée à pH = 6 par HNO_3), on observe deux branches de courbe linéaire. Par extrapolation de chacune des branches de linéarité, la concentration initiale serait :

- pour l'eau de mer brute: 4 PPb et 10 PPb.
- pour l'eau de mer pH = 6, HNO_3 : 2,7 PPb et 6 PPb.

La différence des valeurs des concentrations que l'on peut trouver montre qu'on risquerait d'obtenir des valeurs erronées si on se contentait seulement de quelques points lors des ajouts.

Ce problème de non linéarité lors des ajouts nous a amené à considérer l'effet du pH et de la nature de l'acide les plus couramment utilisés : HCl , HClO_4 , HNO_3 , et H_2SO_4 .

4) Effet de l'acide et du pH (milieu A)

Nous donnons dans le tableau 2.1. A, B, C, D, l'ensemble des résultats obtenus avec ces acides sur la gamme de pH allant de 2 à 8.

On a reporté dans chaque grille, la valeur des concentrations extrêmes de linéarité de la courbe. La linéarité des ajouts est notée L, la non linéarité N.L. Les courbes qui justifient de nos résultats sont données en annexe.

D'après ces tableaux on constate qu'avec HNO_3 et H_2SO_4 , on obtient la linéarité des réponses aux ajouts dosés pour deux éléments au maximum pour quelques conditions de pH.

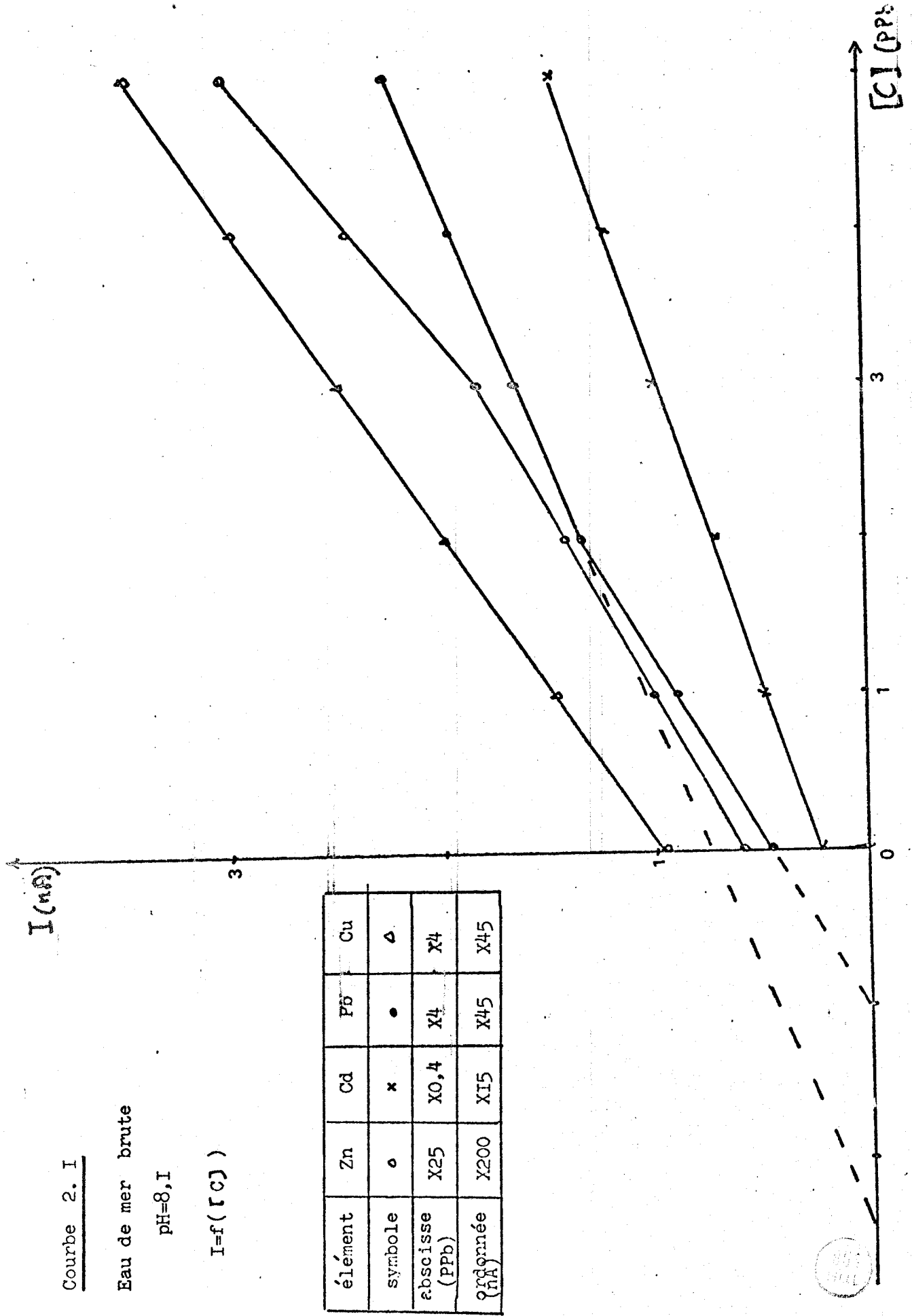
HCl (pH = 3; 5, 6, 8) et HClO_4 (pH = 3 ; 6) se prêtent au dosage conjoint de trois éléments.

Courbe 2. I

Eau de mer brute

pH=8,1

$I=f([C])$



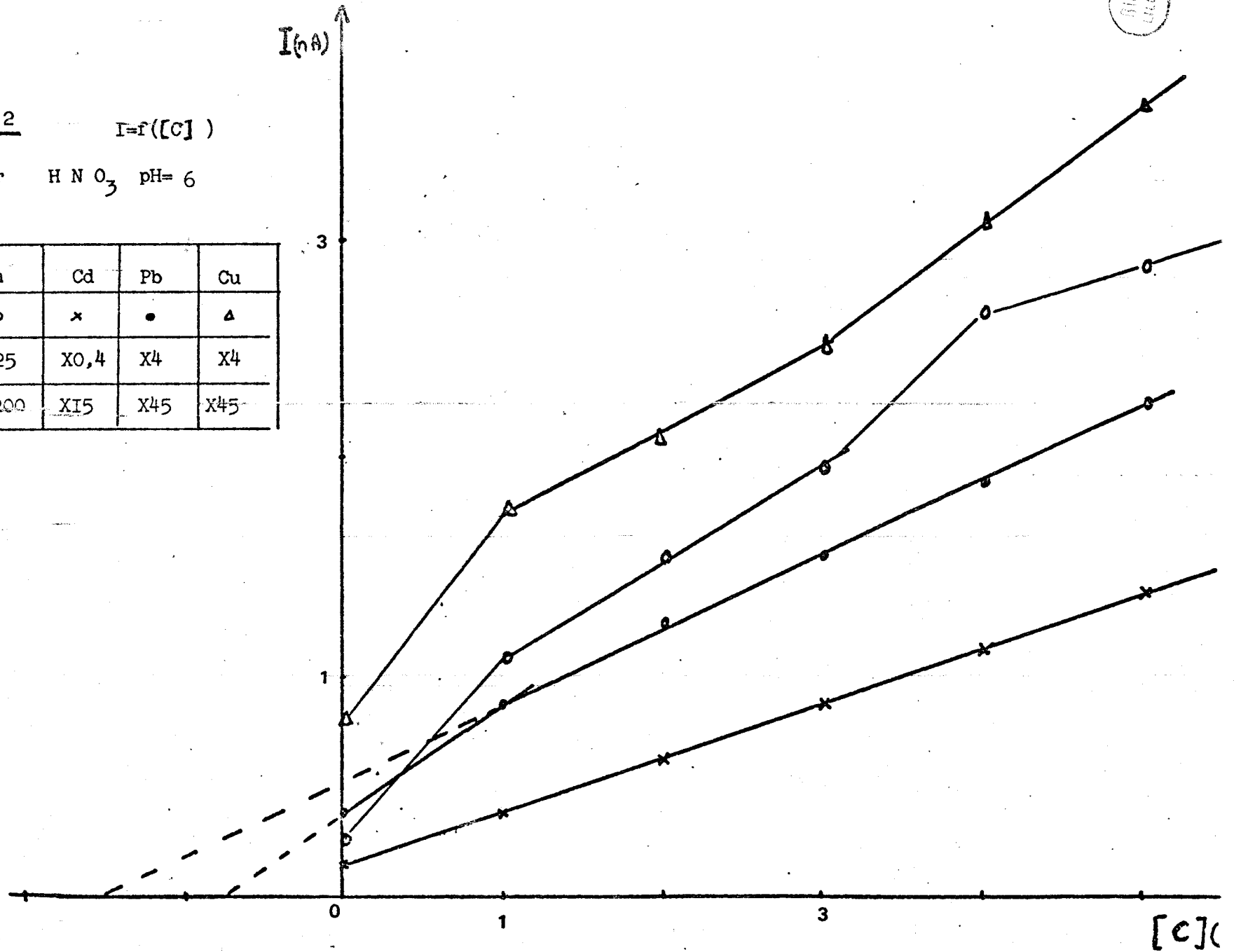


Courbe 2. 2

$$I=f([C])$$

Eau de mer HNO_3 pH= 6

élément	Zn	Cd	Pb	Cu
symbole	o	x	•	Δ
abscisse (PPb) I unité=	X25	X0,4	X4	X4
ordonnée (nA) I unité=	X200	X15	X45	X45



Tableaux I A, B, C, D :

Effet de la nature de l'acidifiant et du pH : milieu eau de mer

élément \ pH	2	3	4	5	6	7	8
Zn	0 - 40	0 - 40	N L	L	L	L	L
Cd	L	L	L	L	L	L	L
Pb	4 - 12	L	L	L	L	0 - 14	6 - 22
Cu	0 - 14	L	N L	L	6 - 22	0 - 10	6 - 22

2.1. A HCl *04*

élément \ pH	2	3	4	5	6	7	8
Zn	N L	L	0 - 80	L	L	0 - 65	L
Cd	L	L	L	L	L	L	L
Pb	L	L	L	L	L	0 - 10	L
Cu	0 - 10	0 - 10	N L	6 - 22	6 - 22	N L	0 - 10

2.1. B HCl *04*



Element	2	3	4	5	6	7	8
Zn	N L	L	L	0 - 40	N L	0 - 115	0 - 90
Cd	L	0,6 - 2,2	L	L	L	0,6 - 2,2	0 - 1
Pb	6 - 22	0 - 14	6 - 22	6 - 22	6 - 22	6 - 22	0 - 10
Cu	0 - 14	0 - 14	6 - 14	N L	N L	6 - 22	0 - 14

2.1 C HNO₃

Element	2	3	4	5	6	7	8
Zn	N L	0 - 65	N L	N L	N L	L	0 - 40
Cd	L	L	0,6 - 2,2	L	L	1 - 2,2	L
Pb	L	0 - 14	L	0 - 14	L	L	N L
Cu	0 - 10	N L	6 - 22	10 - 13	10 - 22	6 - 22	0 - 10

2.1 D H₂SO₄



C'est seulement avec HClO_4 à $\text{pH} = 5$ que l'on obtient la linéarité simultanée pour les quatre éléments sur toute la gamme des concentrations voulues. La courbe 2.3 et le polarogramme 2.1 illustrent ce cas, et permettent bien de vérifier la linéarité des courbes.

Les tableaux 2.1 A, B, C, D montrent que le dosage conjoint de plusieurs métaux n'est possible que pour quelques conditions particulières d'acidité et de pH dans l'eau de mer. Nous donnons à titre d'information dans le tableau 2.2 les conditions dans lesquelles le dosage conjoint de 2 ou 3 éléments peuvent être réalisé avec linéarité sur toute la gamme de concentration.

On peut remarquer que l'on obtient le plus souvent la linéarité lors des ajouts avec le cadmium et le plomb.

Nous résumons dans le tableau 2.3 ci-après les meilleures conditions obtenues avec chaque acide sur la gamme de pH étudiée.

Ainsi, si le dosage d'un ou plusieurs métaux peut être effectué avec un acide particulier dans des conditions précises de pH , nous préconisons pour faire le dosage conjoint des 4 éléments de travailler dans le milieu HClO_4 à $\text{pH} = 5$, qui permet d'obtenir la linéarité simultanée des courbes d'ajouts dosés.

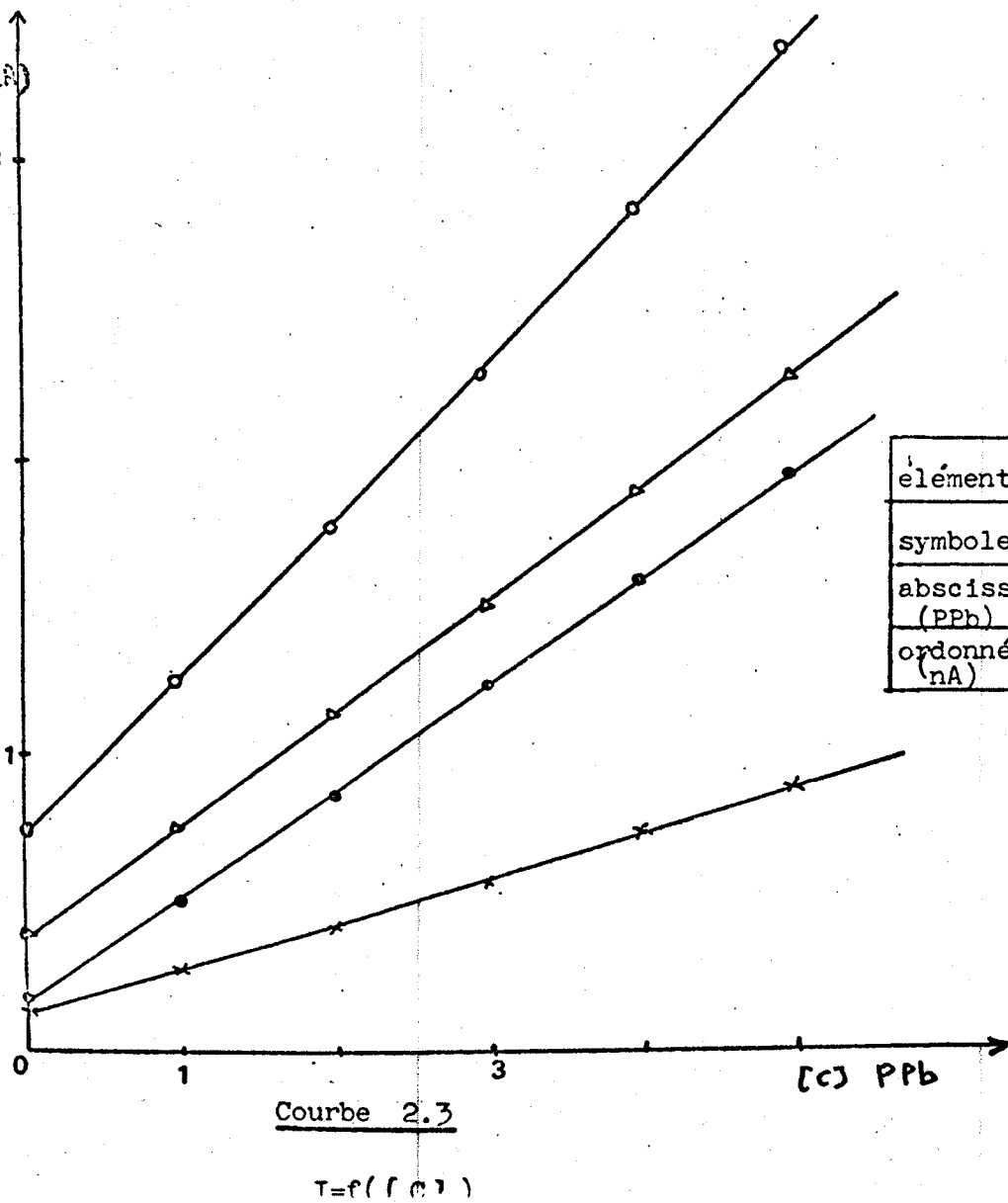
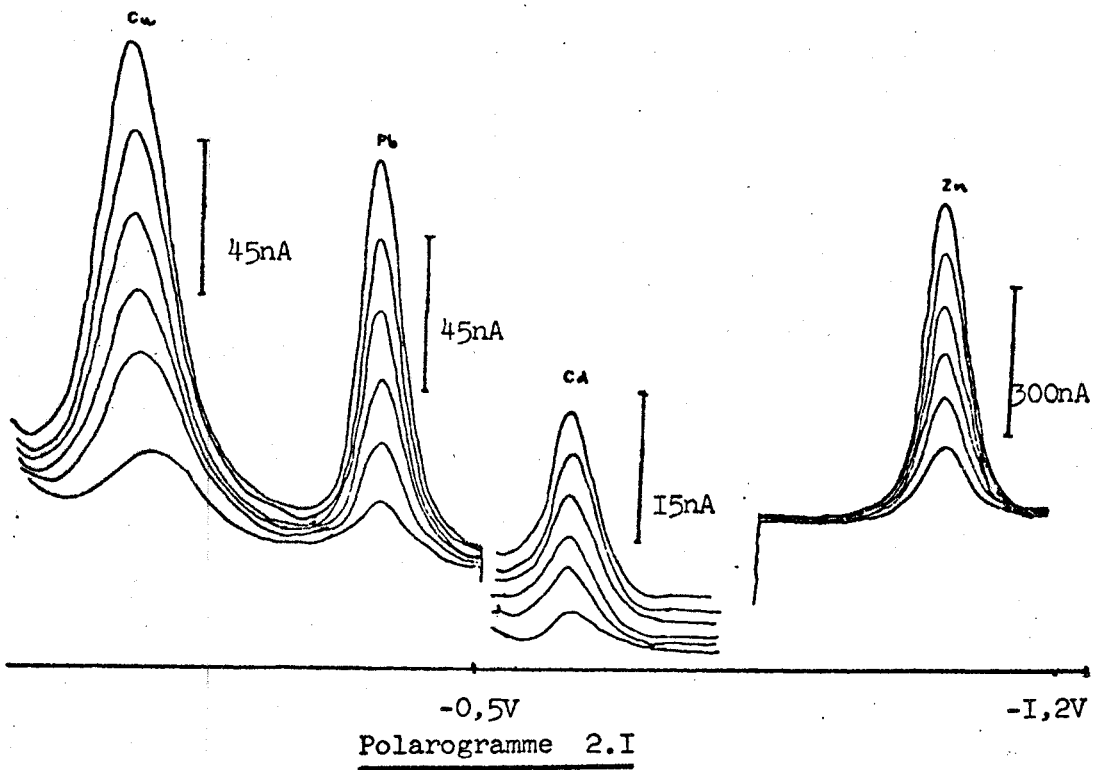
Nous avons pensé que la non linéarité pourrait être liée à la nature de l'électrolyte NaCl et à la "charge" introduite. Aussi, avons-nous porté un intérêt particulier au dosage dans un milieu simple, l'eau bidistillée, et étudié systématiquement les conditions d'analyse.

5) Effet de l'acide et du pH (milieu B)

Nous avons entrepris les mêmes études avec le milieu B pour les concentrations en NaCl suivantes : -0,5 Mole/l pour se rapprocher de la condition de l'eau de mer.

0,1 Mole/l et 0,1 Mole/l qui correspondent aux charges que l'on peut rencontrer dans divers types d'analyses.

Les concentrations en élément pour les essais ont été fixées à 15 PPb de Zn, 0,2 PPb de Cd, 2 PPb de Pb et Cu par ajout de solution étalon et correspondent approximativement aux valeurs des concentrations de l'eau de mer précédente.



Eau de mer
HClO₄ pH=5

élément	Zn	Cd	Pb	Cu
symboles	o	x	•	△
abscisse (PPb)	X25	X0,4	X4	X4
ordonnée (nA)	X200	X15	X45	X45



éléments Acide	Zn	Cd	Pb	Cu
HCl pH = 5	L	L	L	6 - 22
HClO ₄ pH = 5 ⁴	L	L	L	L
HNO ₃ pH = 3 ⁴	L	L	6 - 22	6 - 18
H ₂ SO ₄ pH = 7 ⁴	L	1 - 2,2	L	6 - 22

Tableau 2.3 eau de mer

Meilleures conditions de dosage en fonction de l'acide



Nombre d'éléments	Acide		Eléments		
3 éléments	HClO ₄	3	Cd	Pb	Cu
	HClO ₄	6	Zn	Cd	Pb
	HCl	3	Zn	Cd	Pb
	"	5	Zn	Cd	Pb
	"	6	Zn	Cd	Pb
	"	8	Zn	Cd	Pb
	2 éléments	HClO ₄	4	Cd	Pb
"		7	Zn	Cd	
"		8	Zn	Cd	
HCl		2	Cd	Pb	
		4	Cd	Pb	
HNO ₃		4	Zn	Cd	
H ₂ SO ₄		2	Cd	Pb	
		6	Cd	Pb	
		7	Zn	Pb	

Tableau 2.2

Condition d'analyse pour le dosage de 2 et 3 éléments simultanés dans l'eau de mer.



Les conditions d'acidité et de pH, et la procédure effectuée avec le milieu A ont été appliquée avec le milieu B.

Compte-tenu du volume des résultats des essais relatifs à l'acidifiant, du pH pour les trois concentrations en NaCl, nous donnons en annexe les tableaux justifiant de ces essais.

Les tableaux 2, 4, 5 et 6 donnent la synthèse de ces résultats pour chaque concentration en NaCl aux meilleures conditions déterminées lors des essais effectués sur la gamme de pH de 2 à 8.

A la lecture de ces tableaux, on constate que l'effet de NaCl est variable selon les métaux et l'acidifiant.

Ainsi pour la concentration 0,1 M/l de NaCl seule l'acidification par HNO_3 à pH = 2 donne une réponse linéaire pour les quatre éléments simultanément. La courbe 2.4 et le polarogramme 2.2 illustrent ce cas. La linéarité des réponses avec les quatre éléments est réalisée aussi à pH = 5 par H_2SO_4 , pour la concentration 1 M/l de NaCl. La courbe 2.5 et le polarogramme 2.3 illustrent ce cas.

Par contre, à la concentration en NaCl de 0,5 M/l, on a seulement la possibilité de doser deux éléments conjointement sur toute la gamme des concentrations étudiées.

Alors que l'on s'attendait dans le cas de la concentration 0,5 M/l NaCl à obtenir des résultats (tableau 2.5) similaires à ceux de l'eau de mer (tableau 2.2) on constate de différences importantes qui montrent des comportements différents dans les deux milieux. L'eau de mer apparaît en fait comme plus favorable à l'obtention de la linéarité, surtout avec HCl ou HClO_4 .

Si le dosage conjoint de trois ou quatre éléments est réalisé dans l'eau de mer avec les conditions de pH et d'acides déterminés précédemment, en milieu eau bidistillée chargée en NaCl 0,5 M/l, il est pratiquement impossible d'obtenir la linéarité avec plus de deux éléments. Nous reporterons en annexe les tableaux donnant les conditions de dosage de 3 ou 2 éléments.

L'hypothèse avancée précédemment à propos de la formation de composés intermétalliques dans la phase mercurielle pour expliquer la non linéarité

NaCl 0,1 M/l	Zn	Cd	Pb	Cu
HCl pH=3	N L	L	L	0 - 10
HClO ₄ pH=6	L	L	6 - 18	L
HNO ₃ pH=2	L	L	L	L
H ₂ SO ₄	40 - 115	L	L	L

Tableau 2.4

NaCl 0,5 M/l	Zn	Cd	Pb	Cu
HCl pH=2	0 - 90	0 - 1,4	L	L
HClO ₄ pH=2	0 - 90	L	L	6 - 22
HNO ₃ pH=3	L	0 - 1,4	0 - 14	L
H ₂ SO ₄ pH=2	N L	L	L	0 - 10

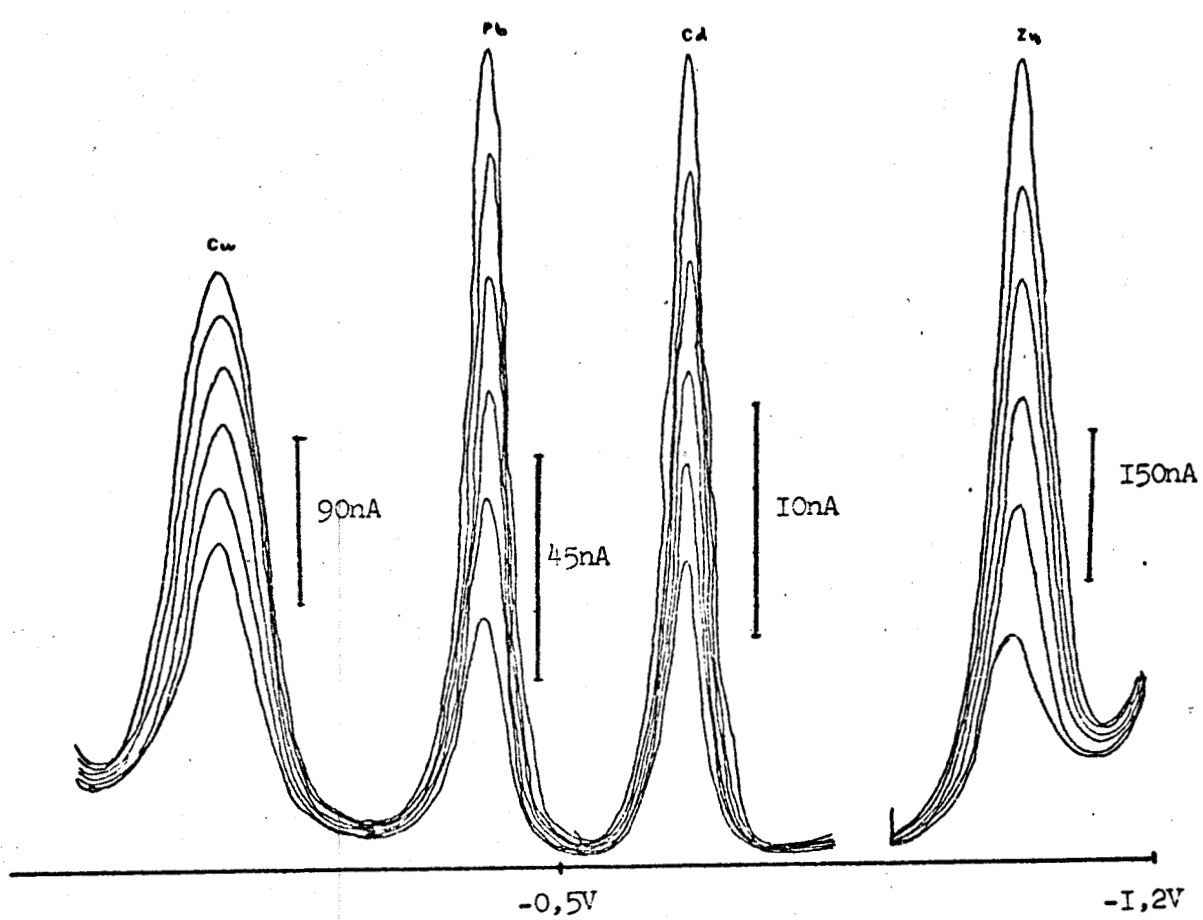
Tableau 2.5

NaCl 1 M/l	Zn	Cd	Pb	Cu
HCl pH=3	L	L	L	10 - 22
HClO ₄ pH=4	40 - 90	L	L	L
HNO ₃ pH=4	0 - 90	N L	0 - 14	L
H ₂ SO ₄ pH=5	L	L	L	L

Tableau 2.6

Synthèse des résultats pour chaque concentration en NaCl

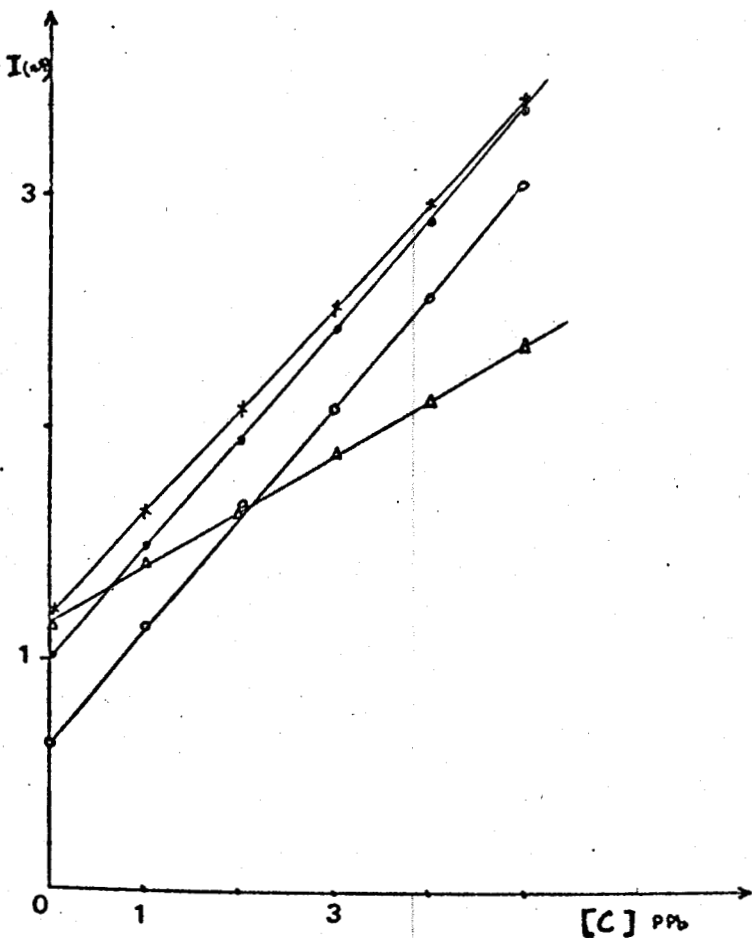




Polarogramme 2.2

Eau bidistillée + 0,1 mole/l NaCl

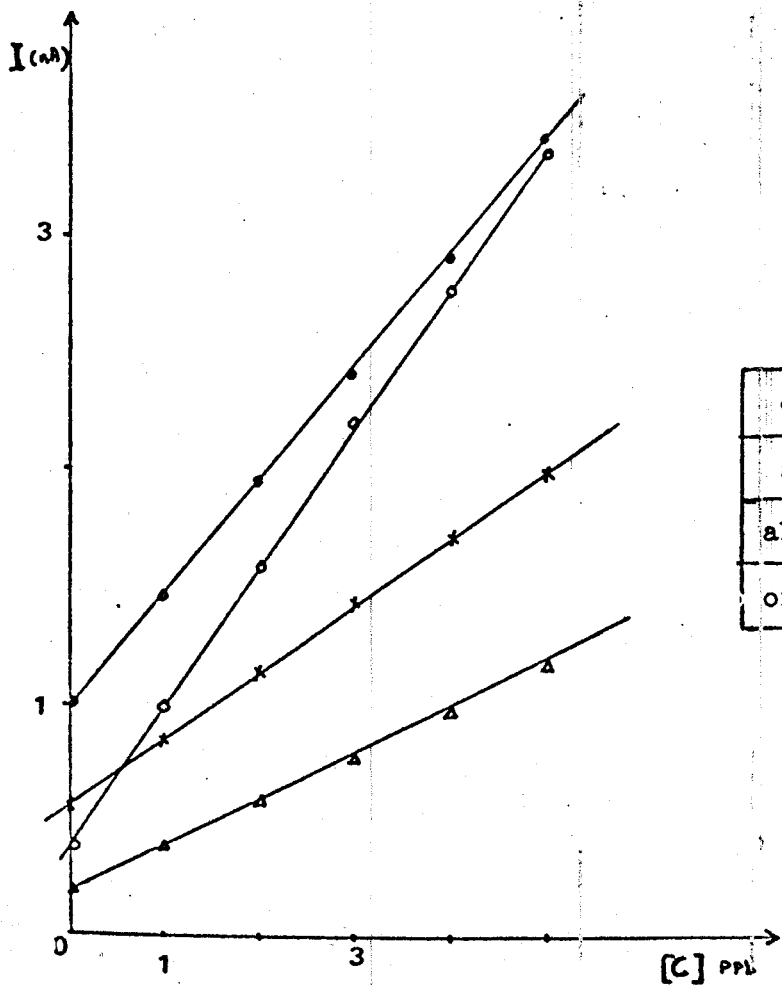
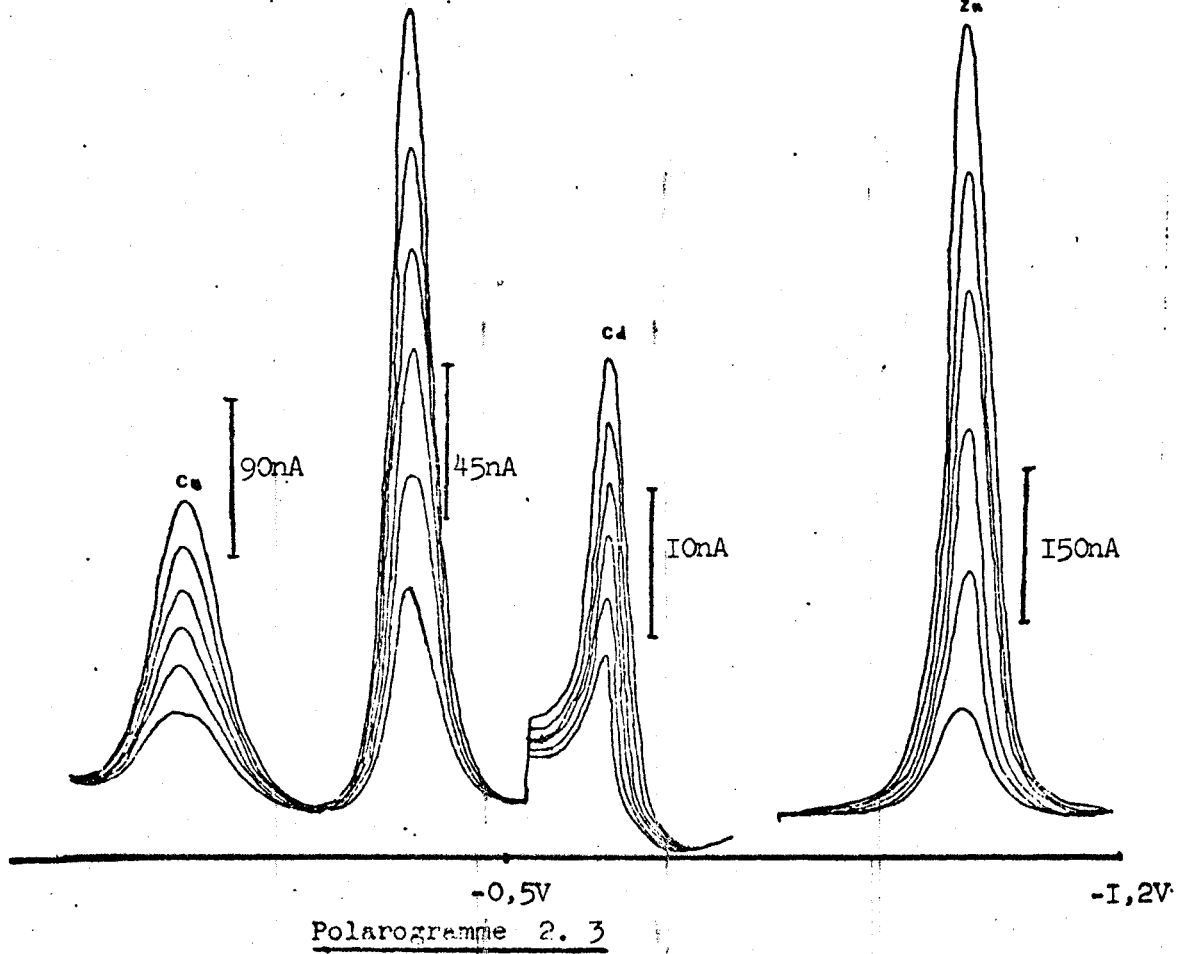
H N O₃ pH=2



courbe 2.4

élément	Zn	Cd	Pb	Cu
symbole	o	x	•	Δ
abscisse (PPb)	X25	X0,4	X4	X4
ordonnée (nA)	X200	X15	X45	X90





Eau bidistillée + 1 mole/l NaCl

$H_2S O_4$

pH=5

élément	Zn	Cd	Pb	Cu
symbole	o	x	•	Δ
abscisse (PPb)	X25	X0,4	X4	X4
ordonnée (nA)	X150	X15	X45	X90



des réponses lors des ajouts n'est pas suffisante à elle seule et apparaît même à exlure. En effet puisque il s'agit des mêmes éléments métalliques cette non linéarité devrait se produire dans les mêmes conditions et de la même manière ce qui n'est pas le cas. L'influence majeure du pH et de la nature de l'acide montre au contraire que la non linéarité est à relier aux phénomènes qui se produisent en solution lors de la redissolution.

6) Sensibilité et limite de dosage

a) Sensibilités

Avec les conditions polarographiques préconisées, les valeurs des sensibilités des mesures exprimées en nA/PPb pour chaque élément, sont données dans la tableau 2.7. Nous donnons pour comparaison les valeurs obtenues par le CNEXO (19).

	Milieu B 0,1 M/l NaCl HNO ₃ pH = 2	Milieu B 1 M/l NaCl H ₂ SO ₄ pH = 5	Eau de mer pH = 5 HClO ₄	(19)
Sn (nA/PPb)	5	4	4	5,4
Cd (nA/PPb)	11,5	10	7,5	4,8
Pb (nA/PPb)	5,7	5,7	3,5	2,1
Cu (nA/PPb)	6,5	5	3,5	3

Tableau 2.7 Sensibilité exprimée en nA/PPb

On note une légère perte de sensibilité lorsque l'on passe du milieu B en eau de mer pour tous les éléments. Cette diminution est constatée entre le milieu A à 0,1 M/l et 1 M/l aussi.

b) Limites dosage calculées

Avec les conventions sur la limite de dosage (chapitre I, IV, 4, a) et la gamme de sensibilité maximale généralement utilisable en pratique sur l'appareil (50.nA) les limites de dosage calculées, exprimées en PPb calculées pour chaque métal à partir du tableau 2.7 sont données dans le tableau 2.8

	milieu B 0,1M/l	milieu B 1 M/l	eau de mer	(19)
Zn (PPb)	0,20	0,25	0,25	0,18
Cd (PPb)	0,03	0,10	0,13	0,20
Pb (PPb)	0,17	0,17	0,23	0,47
Cu (PPb)	0,15	0,20	0,23	0,33

Tableau 2.8

Limites de dosage exprimées en PPb

7) Conclusion

Dans cette partie consacrée à la détermination des conditions chimiques d'analyse, nous avons mis en évidence l'importance primordiale de la valeur du pH et de l'agent acidifiant pour le dosage conjoint des éléments Zn, Cd, Pb, Cu. Avec l'eau de mer les seules conditions qui permettent d'obtenir la linéarité simultanément sur la gamme de concentration étudiée avec les quatre éléments sont d'utiliser comme acidifiant HClO_4 et de travailler à $\text{pH} = 5$. Le dosage de 3 éléments sont donnés dans le tableau ci-après.

Acide	pH	Élément		
HClO ₄	3	Cd	Pb	Cu
HClO ₄	6	Zn	Cd	Pb
HCl	3	Zr	Cd	Pb
HCl	5	Zr	Cd	Pb
HCl	6	Zn	Cd	Pb
HCl	8	Zn	Cd	Pb

Les conditions d'analyse simultanée n'affectent en rien la sensibilité ni la limite de dosage qui sont de même ordre.

Des différences importantes apparaissent cependant entre l'eau de mer et l'eau chargée de 0,5 M/l NaCl où l'obtention de la linéarité simultanée n'est possible qu'avec 2 éléments seulement. Par contre elle est possible pour les 4 métaux avec HNO₃ pH = 2 pour 0,1 M/l NaCl et H₂SO₄ pH = 5 pour 1 M/l NaCl. Les possibilités de dosage de 2 ou 3 éléments sont multiples on se reportera au tableau (6.5) en annexe. La sensibilité et la limite de dosage sont légèrement meilleures que celles trouvées avec l'eau de mer.

L'hypothèse de la formation de composés intermétalliques au sein du mercure comme seule cause de la non linéarité des courbes dans les autres conditions ne semble pas à retenir, le phénomène apparaissait être en relation avec la solution.

III) EFFET DE LA NATURE, DE LA PERIODE DES IMPULSIONS, ET DE LA VITESSE DE BALAYAGE DES POTENTIELS

1) Introduction

Nous étudions l'influence des deux paramètres physiques, nature et période des impulsions imposées, et vitesse de balayage continu des potentiels. Les essais sont effectués avec les deux électrodes utilisées, goutte de mercure pendante et film de mercure déposé "in situ" sur électrode de carbone vitreux. Notre milieu d'étude est l'eau de mer, acidifiée avec HClO₄, pH = 5.

2) Effet de la nature des impulsions

Les essais sur goutte pendante montrent que la nature des impulsions (sur imposition ou sous imposition) n'a pas pratiquement aucun effet sur l'intensité du courant de pic.

Par contre, avec l'électrode tournante à film de mercure, en utilisant des impulsions à amplitude négative, on gagne un facteur 2 environ pour Zn, Pb et Cu, un facteur environ 3 avec Cd.

3) Effet de la période des impulsions et de la vitesse de balayage des potentiels.

a) Données bibliographiques

Les études comparatives faites par Lund et Onshus (26), entre l'électrode tournante à film de mercure et l'électrode à goutte pendante, à propos de l'analyse des métaux Cd, Pb, Cu par polarographie impulsionnelle dans l'eau de mer ont donné les informations suivantes :

- x film de mercure - une augmentation de la période (T) des impulsions entraîne une augmentation de l'intensité du courant de pic (I_p)
- une augmentation de la vitesse de balayage entraîne une diminution de I_p
- x goutte pendante - une augmentation de T entraîne une diminution de I_p
- une augmentation de v entraîne une diminution de I_p

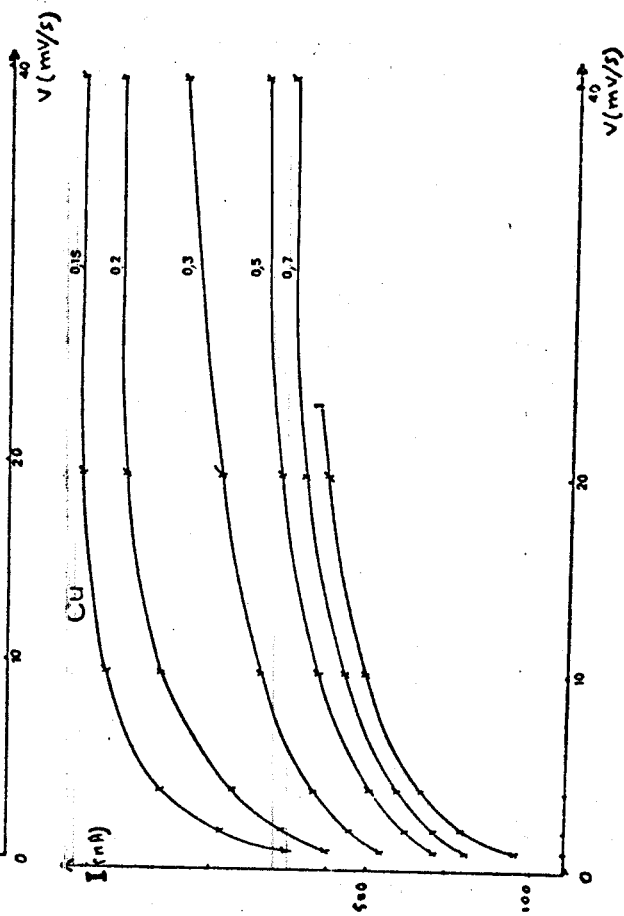
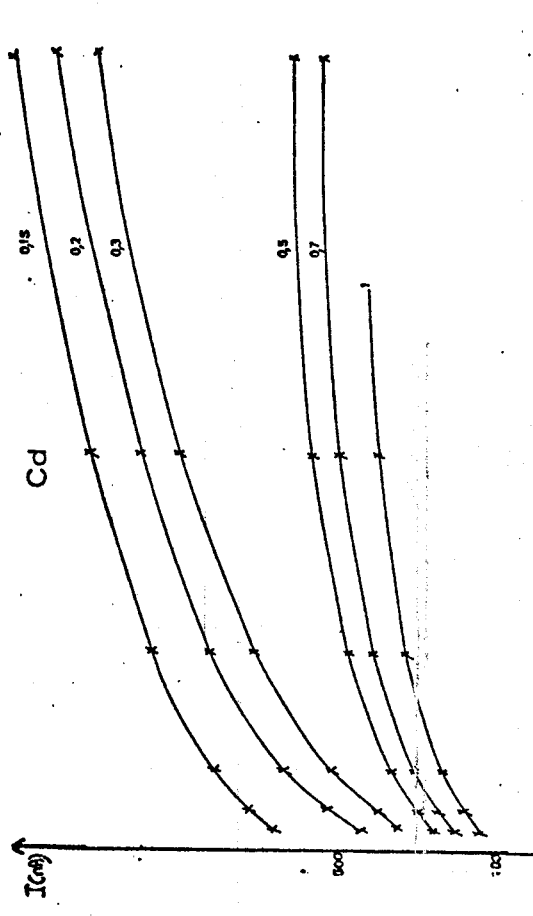
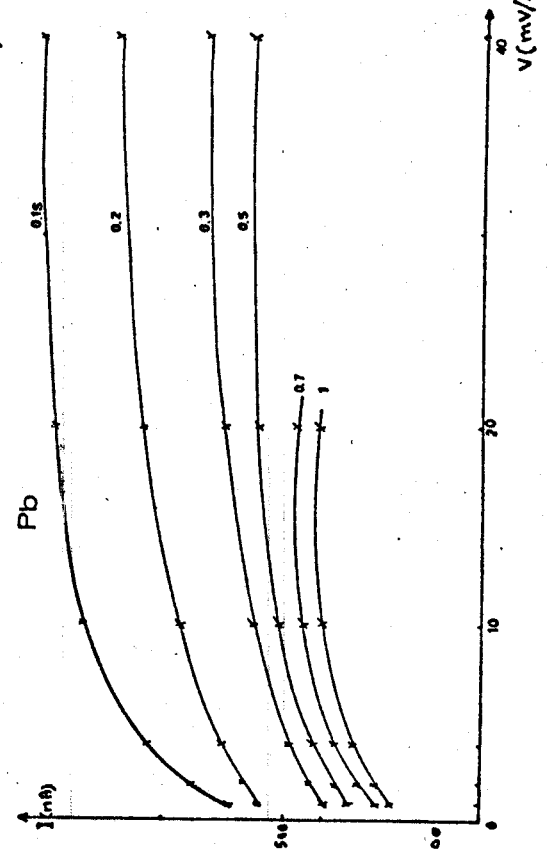
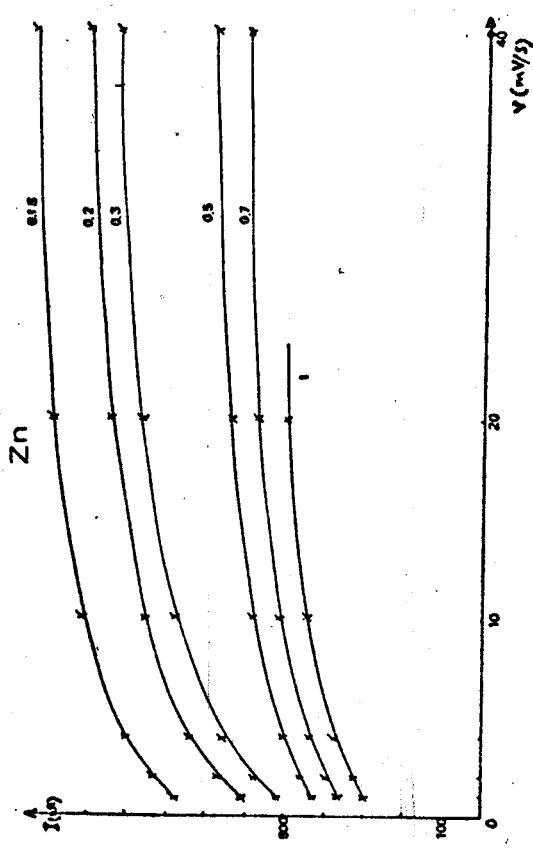
b) Résultats expérimentaux.

Nos résultats expérimentaux sont reportés sur les courbes 2.6, A et B pour les quatre éléments, en utilisant chacun des deux types d'électrodes.

On remarque que pour les quatre éléments, quelle que soit la valeur de la vitesse de balayage, l'intensité du signal augmente en fonction de la période des impulsions que ce soit en goutte pendante ou avec film de mercure.

Le maximum d'amplitude de signal est obtenu pour la valeur 0,1 seconde.

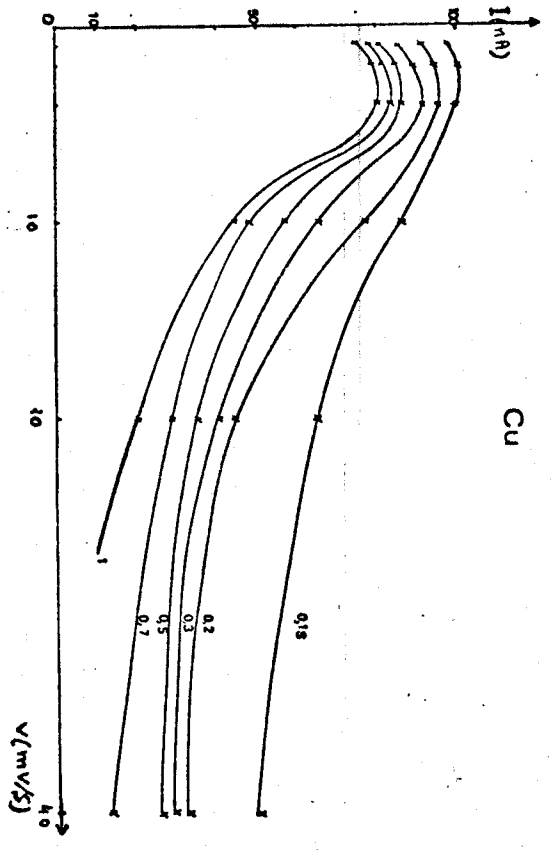
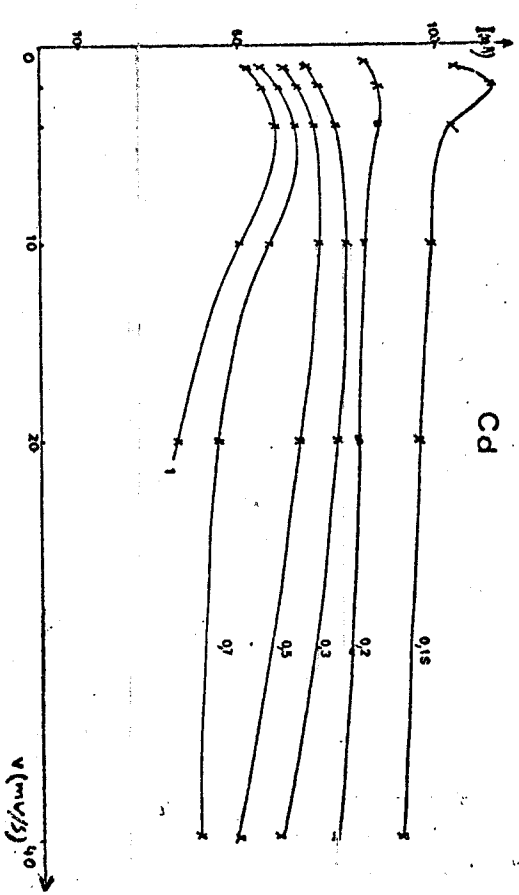
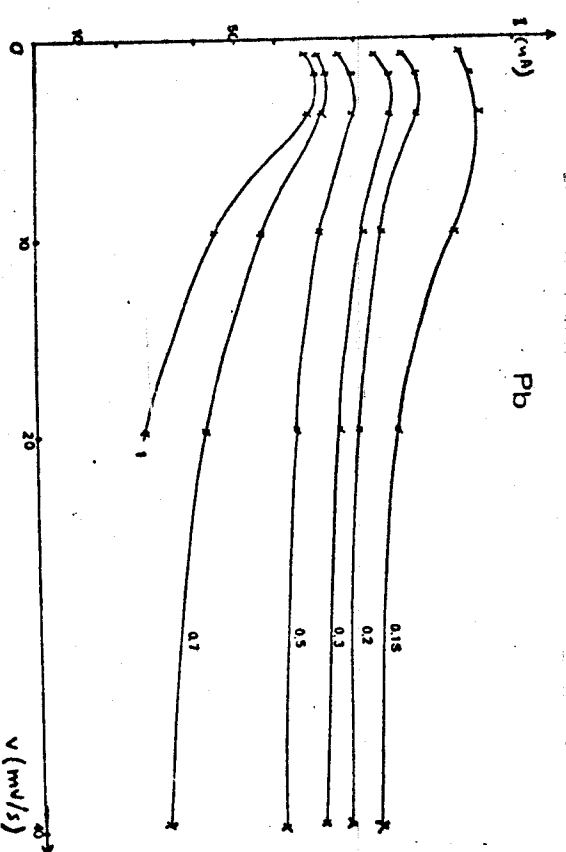
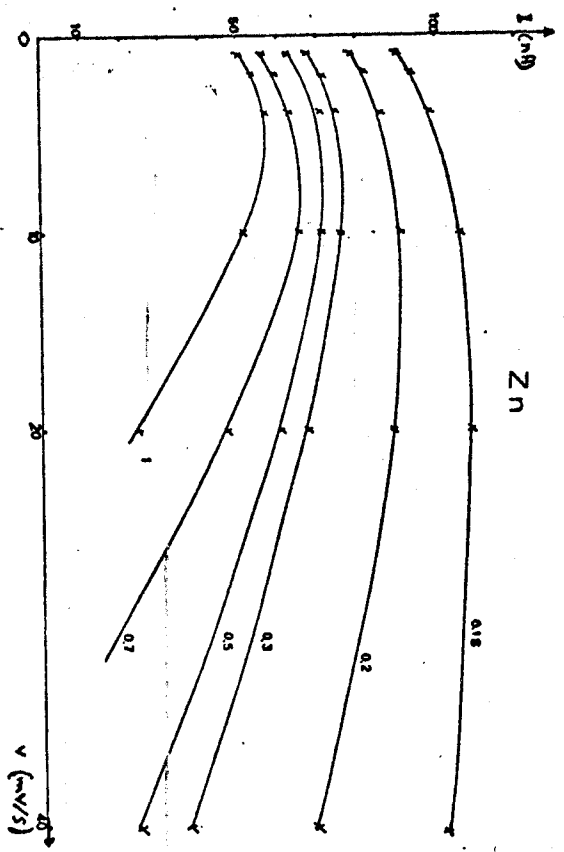
- les quatre réseaux de courbes relatives à l'électrode tournante 2.6 A ont la même allure. L'intensité du signal croît en fonction de la vitesse. Cette augmentation est pratiquement continue sur la gamme étudiée pour le Cd, alors que pour les trois autres éléments, on note une stabilisation au-delà de 10mV/s.



Courbes 2.6.A

Film de mercure

$I=f(\text{vitesse de balayage des potentiels})$, pour différentes valeurs de T (seconde)



Goutte de mercure

Courbes 2.6.B



- les réseaux de courbes relatives à la gouttependante (2.6 B) mettent en évidence un mécanisme plus complexe dépendant des éléments.

Le maximum de l'intensité de pic est pratiquement obtenu pour la valeur 4 mV/s pour Cu, Pb, Cd ; ensuite, il y a une décroissance plus ou moins rapide de I, lorsque la vitesse augmente.

Le zinc a un comportement différent, le maximum est situé à 10 mV/s et la décroissance est moins marquée pour les grandes vitesses de balayage. Il semble, dans tous les cas, préférable de travailler à la vitesse 4mV/s avec une période 0,1 seconde en goutte pendante, à la vitesse 10 ou 20 mV/s avec une période 0,1 seconde en électrode tournante.

c) Discussion et conclusion

Nous donnons dans le tableau 2.9 ci-après la comparaison de nos résultats (B), montrant l'influence de T et v sur l'intensité du courant de pic, à ceux trouvés par Lund et Onshus par polarographie impulsionnelle (A) et à ceux trouvés par polarographie à tension sinusoïdale surimposée (C) où l'influence de la pulsation W sur l'intensité du courant a été formulée,

$$I = k \cdot W^{1/2} \quad \text{soit} \quad I = k' T^{-1/2}$$

	(A)	(B)	(C)
E. T.	T ↗ I ↗ v ↗ I ↘	T ↗ I ↘ v ↗ I ↗	T ↗ I ↘
G. P.	T ↗ I ↘ v ↗ I ↘	T ↗ I ↘ v < 4 I ↗ v > 4 I ↘	T ↗ I ↘

Tableau 2.9

Variation de I en fonction de v et T.

Ces résultats montrent qu'en utilisant l'électrode en goutte pendante :

- l'intensité du signal en fonction de la période des impulsions varie d'une manière similaire dans les trois cas
- en ce qui concerne les variations de $I = f(v)$, nous observons une diminution de l'intensité du signal pour les vitesses supérieures à 4 mV/s, le comportement est inverse pour v inférieure à 4 mV/s, alors que Lund et Onshus indiquent une diminution de I pour v allant de 1 à 10 mV/s.

Pour la méthode utilisant l'électrode tournante pour $I = f(T)$ et $I = f(v)$, nous notons des résultats analogues à ceux obtenus en polarographie à tension sinusoïdale. Ils sont par contre en opposition à ceux obtenus en polarographe impulsionnelle par Lund et Onshus.

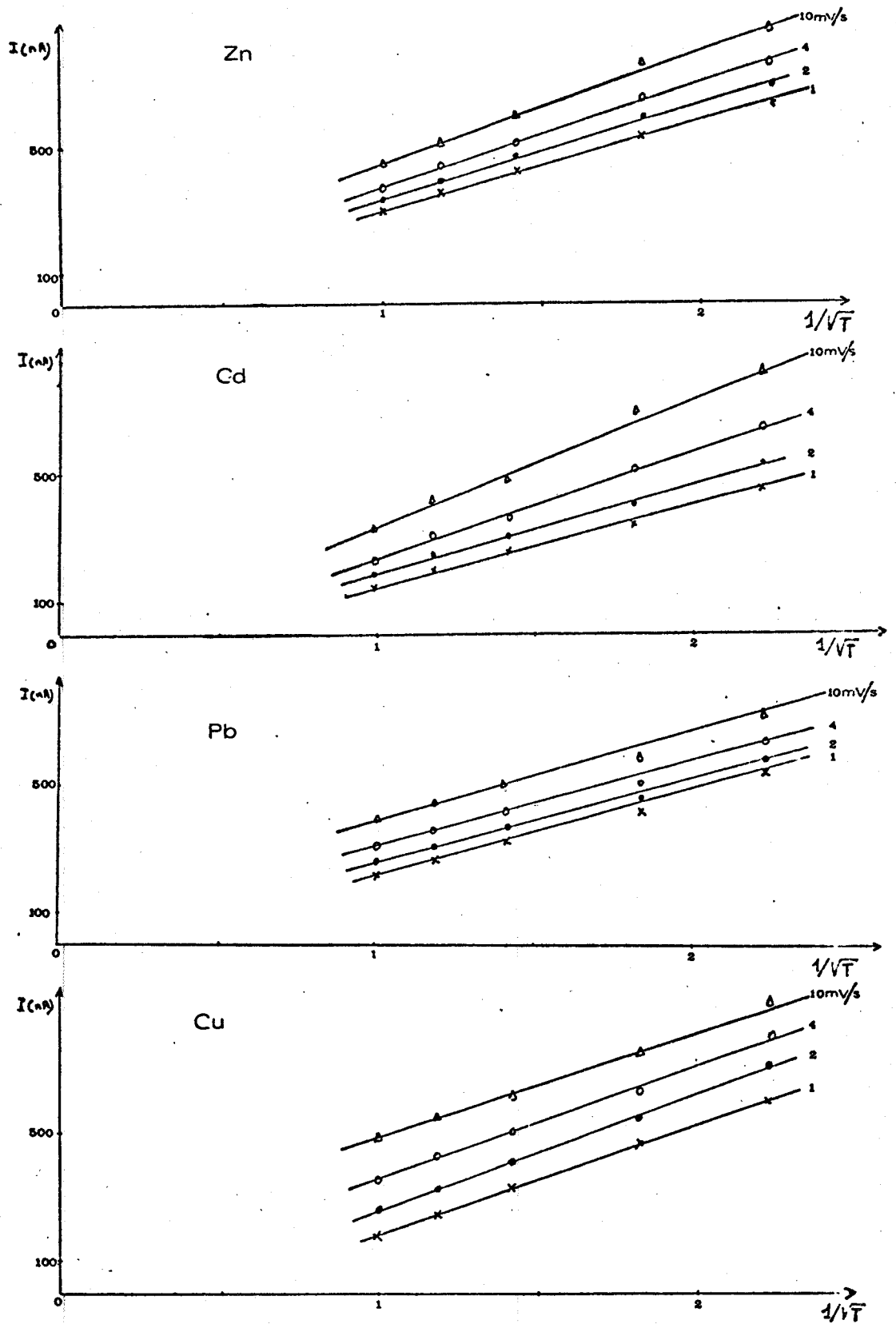
Ainsi, si nous nous référons aux résultats obtenus par polarographie à tension sinusoïdale surimposée, on constate une similitude des variations de I en fonction de T . Pour aller plus loin dans l'interprétation, nous avons tracé les faisceaux de courbes 2.7 A et B représentant les variations $I = f(T^{-1/2})$, avec les deux types d'électrodes.

D'après ces courbes, avec l'électrode tournante (courbe 2.7 A) pour les quatre éléments, et pour le cuivre en goutte pendante, on a pratiquement la linéarité $I = f(T^{-1/2})$ lorsque la valeur de la période est supérieure à 0,1 seconde pour les vitesses allant de 1 à 10 mV/s. Pour $T = 0,1$ seconde, I est généralement située en dessous de la droite $I = f(T^{-1/2})$.

En goutte pendante pour le plomb et le cadmium, la linéarité est vérifiée pour T allant de 0,2 à 1 seconde avec les vitesses de balayage 1, 2 et 4 mV/s. Pour le zinc, avec les vitesses 1, 2 et 4 mV/s, la zone de linéarité est pratiquement limitée de 0,5 à 1 seconde.

Pour les deux types d'électrode, la linéarité n'est pas vérifiée aux vitesses supérieures à 10 mV/s dans la plupart des cas comme l'ont montré les essais effectués à 20 et 40 mV/s.

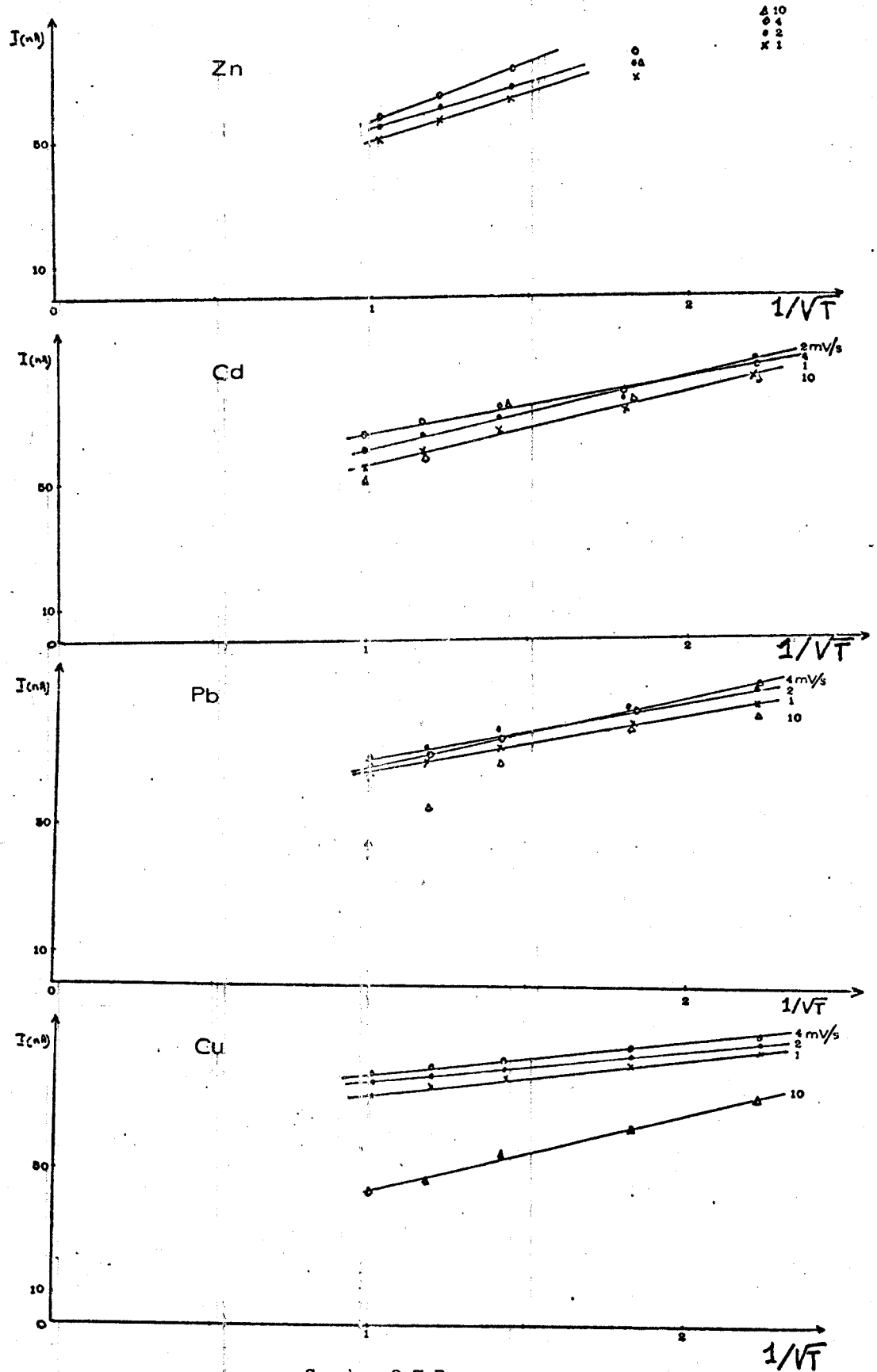
Nous retiendrons de cette étude la similitude des variations de I en fonction de T entre la polarographie impulsionnelle et la polarographie à



Courbes 2.7.A
Film de mercure

$I = f(T^{-1/2})$, pour différentes valeurs de v (mV/s)





Courbes 2.7.B

Goutte de mercure

$I = f(\bar{T}^{-1/2})$, pour différentes valeurs de v (mV/s)



tension sinusoïdale surimposée. La même loi est donc suivie pratiquement en polarographie impulsionnelle pour les périodes allant de 0,5 à 1 seconde et pour les vitesses de 1, 2 et 4 mV/s avec les 4 éléments quelle que soit la nature de l'électrode et en polarographie à tension sinusoïdale surimposée.

Nous pouvons proposer la relation $I = k T^{-1/2} + k''$ dans ces conditions. Les valeurs moyennes de k sont données dans le tableau 2.10. Les valeurs extrêmes de k'' sont reportées dans le tableau 2.11, par extrapolation des droites $I = f(T^{-1/2})$.

Elément	Zn	Cd	Pb	Cu
Goutte pendante	12	20	20	16
Film de Hg	250	240	240	325

Tableau 2.10

Valeurs de k

Elément	Zn	Cd	Pb	Cu
Goutte pendante	20 à 30	35 à 50	45 à 55	20 à 70
Film de Hg	0 à 100	-150 à -50	-50 à 100	-150 à 150

Tableau 2.11

Valeurs extrêmes de k'' (nA)

L'influence de la vitesse de balayage des potentiels est sensible sur la valeur de k'' .

IV) RESULTATS DES ANALYSES D'EAUX DE MER

Le dosage d'un échantillon d'eau de mer prélevé sur le littoral a été effectué en utilisant l'acide $HClO_4$ puis la valeur de pH ajustée à 5.

On a utilisé la méthode des ajouts dosés pour la détermination quantitative de la concentration initiale. Les résultats de nos essais sont rassemblés dans le tableau 2.12 pour six déterminations complètes en goutte pendante.

L'écart type, la variance et le coefficient de variance des mesures (%) ont été déterminés pour l'analyse de chaque élément.

Elément	Zn	Cd	Pb	Cu
moyenne	21,3	0,22	3,5	2,3
%	7	16	7,7	7,8
σ^2	3,06	0,002	0,10	0,06
σ	1,7	0,04	0,3	0,2

Tableau 2.12

Détermination quantitative de Zn, Cd, Pb, Cu avec la goutte pendante.

La détermination du même échantillon par l'électrode tournante avec film de mercure est donnée pour comparaison, dont les résultats sont donnés dans le tableau 2.13.

Elément	Zn	Cd	Pb	Cu
moyenne	20,6	0,24	3,6	2,5
%	10	15	10	11
σ^2	5,47	0,002	0,16	0,10
σ	2,3	0,04	0,4	0,3

Tableau 2.13

Détermination quantitative avec l'électrode tournante avec film de mercure.

D'après ces deux tableaux, on constate que la reproductibilité est légèrement meilleure avec la goutte de mercure, résultat en accord avec (26).

Toutefois, il y a une assez bonne concordance des résultats quantitatifs par ces deux types d'électrodes. Ainsi, pour des analyses de routine il serait préférable de travailler avec la goutte de mercure.

Remarque : Les valeurs des concentrations trouvées sont en bon accord à celles déterminées individuellement pour chacun des 4 métaux.

Le dosage de 25 échantillons d'eau de mer prélevée sur le littoral Nord Pas-de-Calais a donné les résultats reportés dans le tableau 2.14.

Eléments	Zn	Cd	Pb	Cu
Moyenne	40	0,60	2,5	2,3
Maxi	140	1,60	4,8	5,5
Mini	5	0,20	0,40	0,50

Tableau 2.14

Teneurs [PPb] en eau de mer NORD PAS-DE-CALAIS

V) CONCLUSION :

Nous retenons de l'étude sur la détermination des conditions d'obtention de courbes linéaires au dosage simultané des éléments Zn, Cd, Pb et Cu dans l'eau de mer, l'importance qu'il faut apporter à la nature de l'acidifiant et la valeur du pH. Si plusieurs possibilités de milieu apparaissent pour le dosage de 2 ou 3 éléments, seule l'utilisation de HClO_4 à $\text{pH} = 5$ permet d'assurer l'analyse simultanée des 4 éléments avec réponse linéaire sur la gamme de concentrations étudiées.

Les sensibilités et les limites de dosage sont données dans le tableau ci-après :

Elément	Zn	Cd	Pb	Cu
sensibilité (nA/PPb)	4	7,5	3,5	3,5
limite de dosage (PPb)	0,25	0,13	0,28	0,28

Les performances d'analyse, comparables à celles données dans la littérature, montre que le gain de temps dans le dosage n'entache pas la qualité des mesures.

Les essais effectués avec l'eau à différentes charges en NaCl, montrent l'influence du milieu sur les conditions de dosage : avec la concentration de 0.1 M/l et 1 M/l NaCl, l'emploi de HNO_3 à $\text{pH} = 2$ et la concentration de 1 M/l, celui-ci de H_2SO_4 à $\text{pH} = 5$ permettent l'obtention pour les 4 métaux de réponses linéaires simultanées. La charge 0.5 M/l NaCl est moins favorable à l'analyse ; la linéarité n'étant obtenue que pour deux éléments seulement.

L'étude de l'influence de la période T des impulsions sur l'intensité du signal polarographique montre pour les quatre métaux, la linéarité dans les conditions suivantes :

- en électrode tournante : pour T comprise entre 0,1 et 1 seconde, et pour des vitesses allant jusqu'à 10 mV/s.

- en goutte pendante : le domaine de linéarité est plus limité pour T toujours comprise entre 0,1 et 1 seconde mais v allant seulement jusqu'à 4 mV/s on observe la linéarité avec le Cu, Pb et Cd. Pour zinc, T est limitée entre 0,5 et 1 seconde, les valeurs de v étant les mêmes.

Pour les zones linéaires, nous pouvons donc formuler la relation : $I = f(T) : I = k T^{-1/2} + k''$. Même si nous ne pouvons préciser les paramètres expérimentaux dont l'influence se fait ressentir par k'' , les valeurs moyennes de k pour chaque élément ont été déterminées et sont reportées dans le tableau ci-après .

Elément	Zn	Cd	Pb	Cu
Goutte pendante	12	20	20	16
Film de mercure	250	240	240	325

L'influence de la vitesse de balayage est sensible sur l'ordonnée à l'origine k'' .

La teneur moyenne des quelques échantillons d'eau de mer du littoral Nord Pas-de-Calais indique que les niveaux de Zn, Cd, Pb sont supérieurs à ceux des eaux de mer relevées dans la bibliographie.

CHAPITRE III

- BISMUTH -

I) RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Un nombre assez grand de travaux pour la plupart repris dans les traités généraux (27) porte sur la détermination et le dosage du bismuth par redissolution anodique.

L'électrode à goutte de mercure pendante permet de détecter des concentrations de 10^{-9} M/l de Bi dans une solution 0,5 à 1,5 M/l HCl. L'utilisation de l'électrode à film de mercure permet de déterminer jusqu'à des concentrations 10^{-10} M/l de Bi avec une précision de 25 % en milieu simple (28). Divers électrolytes supports sont préconisés à cet effet : HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 .

Nous n'avons par contre relevé dans la littérature que deux travaux portant sur le dosage du bismuth dans l'eau de mer (29-30). Tous deux utilisent la redissolution anodique avec électrode de graphite recouverte de mercure. L'utilisation de cette technique particulière n'a rien qui doivent surprendre si on se rappelle que l'électrode à film de mercure avec l'augmentation de la surface et l'absence de diffusion dans l'électrode est un élément favorable à l'analyse des faibles traces comme c'est le cas du bismuth. Le bismuth est présent dans l'eau de mer à des concentration allant de 0,03 à 0,3 PPb (29) si bien que son dosage est effectué le plus souvent par les méthodes spectrophotométriques, à la suite d'opérations préalables d'enrichissement ou d'extraction (31-32).

Par redissolution anodique sur électrode de graphite de grande surface imprégnée de Hg (200 mm²), Thomas R., Gilbert et David N. Hume (29) effectuent le dosage direct de l'eau de mer après acidification par HCl. Le bismuth est déposé à - 0,4 V et la redissolution donne un pic à - 0,2 V,

proportionnel à la concentration dans la gamme de 10^{-10} à 10^{-7} M/l.

T.M. Florence (30) dose le bismuth en utilisant comme électrolyte support un mélange 0,4 M/l HClO_4 et 0,06 M/l HCl .

Les faibles écarts entre les concentrations atteintes en solution simple, 10^{-9} M/l en goutte pendante et 10^{-10} M/l avec film de mercure déposé sur disque et les résultats de nos propres essais effectués avec une électrode de surface à celle utilisée par (29), nous ont amené à reprendre l'ensemble du problème de l'analyse du bismuth dans l'eau de mer. Les quelques essais effectués à titre de comparaison avec l'électrode à goutte pendante (cf. Tableau 3.1) ont montré l'avantage de l'électrode à film de mercure.

Nos essais à propos de l'influence de paramètres physiques ont été effectués à l'électrode film de mercure en vue d'apporter une amélioration aux conditions pratiques de l'analyse.

II) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous considérons directement le cas de l'eau de mer dans laquelle nous avons effectué un ajout de 1 PPb de Bismuth.

1) Choix de l'électrode

Les essais ont été effectués avec une électrode à goutte de mercure pendante et avec une électrode tournante avec embout de carbone vitreux sur laquelle est déposé "in situ" un film de mercure.

Dans le tableau 3.1, nous avons reporté les valeurs moyennes des intensités des signaux (I_p) ainsi que la largeur des pics à mi-hauteur (W_p) de même que les valeurs des limites de dosage calculées (L) correspond à la concentration qui donne une hauteur de signal de 5 mm pour la goutte pendante, et de 2,5cm pour l'électrode tournante.

Pour l'électrode tournante, comme nous verrons plus loin (3), la hauteur du signal correspondant à la limite de dosage est conditionnée par l'allure de la ligne de base.

	Goutte pendante	Film de mercure
I_p (nA)	10	1600
W_p (V)	0,040	0,040
L (PPb)	0,5	0,16

Tableau 3.1

I_p , W_p et L en fonction de la nature de l'électrode

Ces résultats montrent qu'en ce qui concerne la détermination de traces, l'utilisation de l'électrode film de mercure est plus favorable. C'est la seule électrode que nous utiliserons pour la suite des essais. Ceux-ci ont tout d'abord porté sur l'influence des paramètres chimiques, et par la suite, nous nous sommes attachés à l'étude des paramètres physiques.

2) Etude des paramètres chimiques

Nous utiliserons les conditions polarographiques suivantes :

- dépôt à - 0,5 V durant 900 secondes
- une redissolution sans agitation de la solution.

Les solutions sont acidifiées au pH désiré par ajout des solutions d'acides habituels. Les solutions étalons de bismuth sont ajustées au même pH que celui de l'échantillon dans la cellule de mesure.

La valeur du pH est contrôlée avant et après chaque ajout de solution de Bismuth.

a) Nature de l'acide

Nous avons étudié les quatre acides suivants : HCl, H₂SO₄, HNO₃ et HClO₄. La valeur du pH des solutions est ramenée à 1 par ajout d'acide. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau 3.2, et sont rappelés-le, relatifs à la concentration obtenue par ajout de 1 PPb en Bi.

	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HClO ₄
I _p (nA)	1620	1150	860	500
E _p (V)	-0,150	-0,150	-0,130	-0,150

Tableau 3.2

Intensité du courant du pic et valeur du potentiel en fonction de l'acidifiant

Ainsi, en milieu sulfurique et perchlorique, la réponse du signal est faible par rapport à celle des milieux chlorhydrique et nitrique. Nous avons retenu le milieu chlorhydrique qui donne le signal le plus intense et qui permet d'obtenir une ligne de base plus faible permettant ainsi de travailler sur une gamme de sensibilité plus élevée.

b) HCl, valeur du pH

Nous avons fait varier le pH de 2 à 0,5 en utilisant l'acide chlorhydrique. Nous n'avons pas pu faire l'étude aux valeurs supérieures à 2, le bismuth n'étant stable qu'au pH très acides. Les valeurs des intensités de courant sont reportées dans le tableau 3.3 pour les mêmes conditions physiques que précédemment.

pH	2	1,5	1	0,75	0,5
I _p (nA)	945	1360	1640	1340	1000

Tableau 3.3

Intensité du courant de pic en fonction de la valeur du pH.

Le signal maximum est obtenu à pH = 1

En fonction du pH, aucune variation du potentiel du pic ($E = - 0,150 \text{ V}$) n'a été décelée.

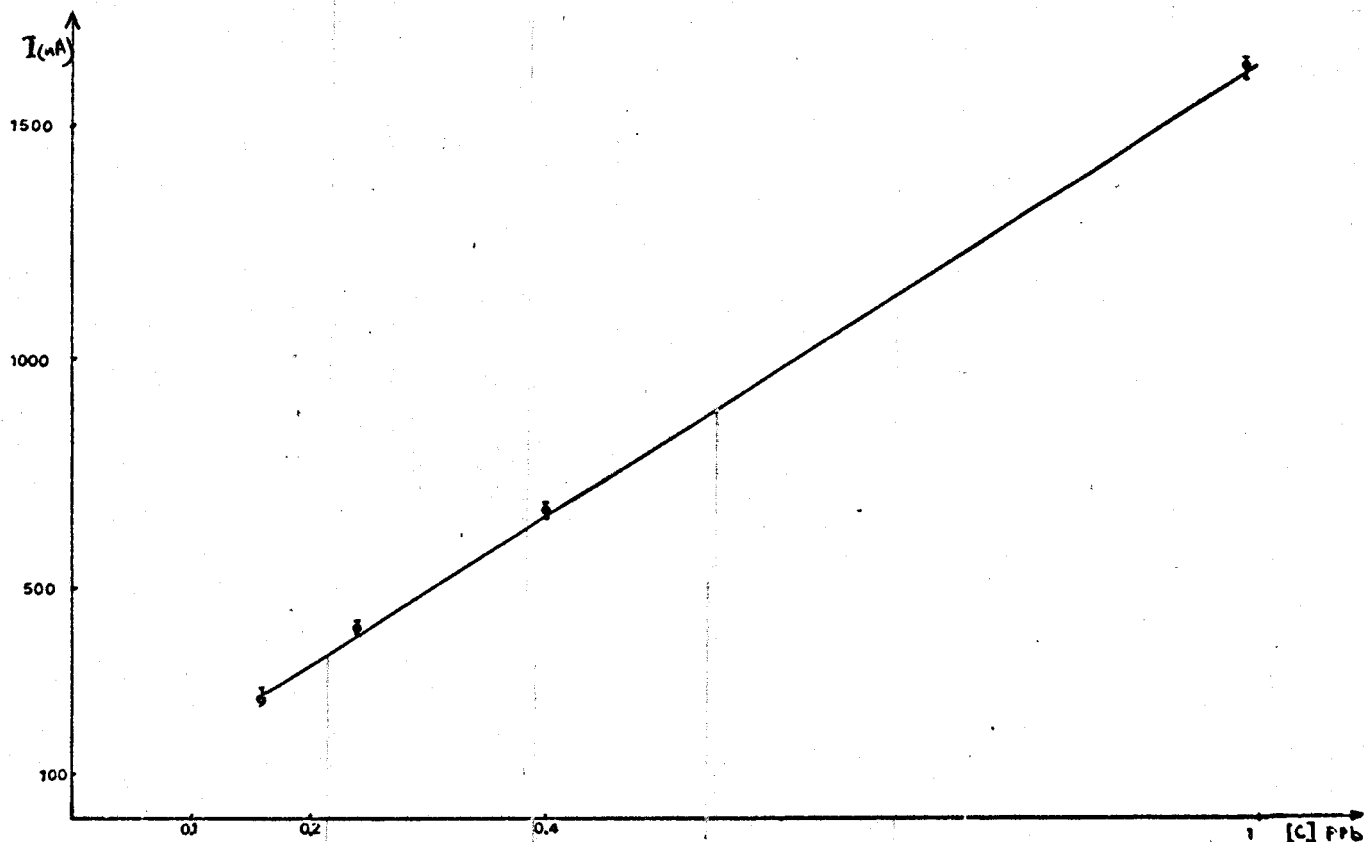
Pour la suite de nos essais, nous utiliserons l'acide chlorhydrique à pH = 1 sauf indication contraire.

3) Résultats analytiques

Pour déterminer la limite du dosage, nous avons utilisé la méthode des ajouts connus.

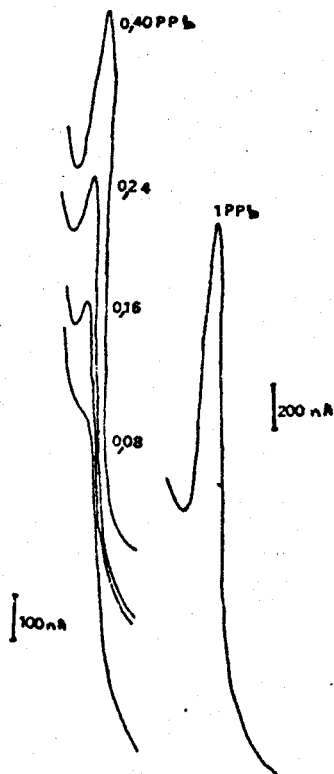
Les résultats sont illustrés par le polarogramme 3.1.

Les mesures ont été faites avec les trois échantillons différents étudiés dans les mêmes conditions opératoires. Ces mesures et les valeurs moyennes (\bar{I}) sont données dans le tableau 3.4. La courbe 3.1 relative à ces essais est donnée pour illustration.



Courbe n° 3.1

$$I = f ([\text{Bi}^{3+}])$$



Bi ³⁺ PPb	1 I _p (nA)	2 I _p (nA)	3 I _p (nA)	\bar{I} (nA)
0	-	-	-	-
0,04	-	-	-	-
0,08	-	-	-	-
0,16	260	250	280	263
0,24	410	420	430	420
0,4	630	650	680	670
1	1 600	1 640	1 640	1 620

Tableau 3.4

I_p et \bar{I} en fonction de la concentration en Bi³⁺

Polarogramme 3.1

La courbe d'étalonnage est linéaire sur la gamme de concentration allant jusqu'à 1 PPb.

En raison de la forte pente de la ligne de base, visible sur le polarogramme 3.1, nous avons pris comme limite de dosage, la concentration qui donne un signal 5 fois supérieur au précédent, soit d'une hauteur de 2,5 cm, au lieu de 5 mm. Cette hauteur correspond à la concentration 0,16 PPb Bi.

Expérimentalement, nous l'avons obtenu avec l'ajout de quantité de BiCl₃ correspondant.

Le coefficient de variance pour ces mesures est de 13 %.

La largeur de pic à mi-hauteur : 40 mV.

La sensibilité de la mesure : 1 620 nA/PPb

Comme cette concentration est pratiquement la moyenne des concentrations en bismuth rencontrées dans l'eau de mer (0,15 PPb), il était nécessaire d'améliorer les conditions du dosage en agissant sur le processus de redis-

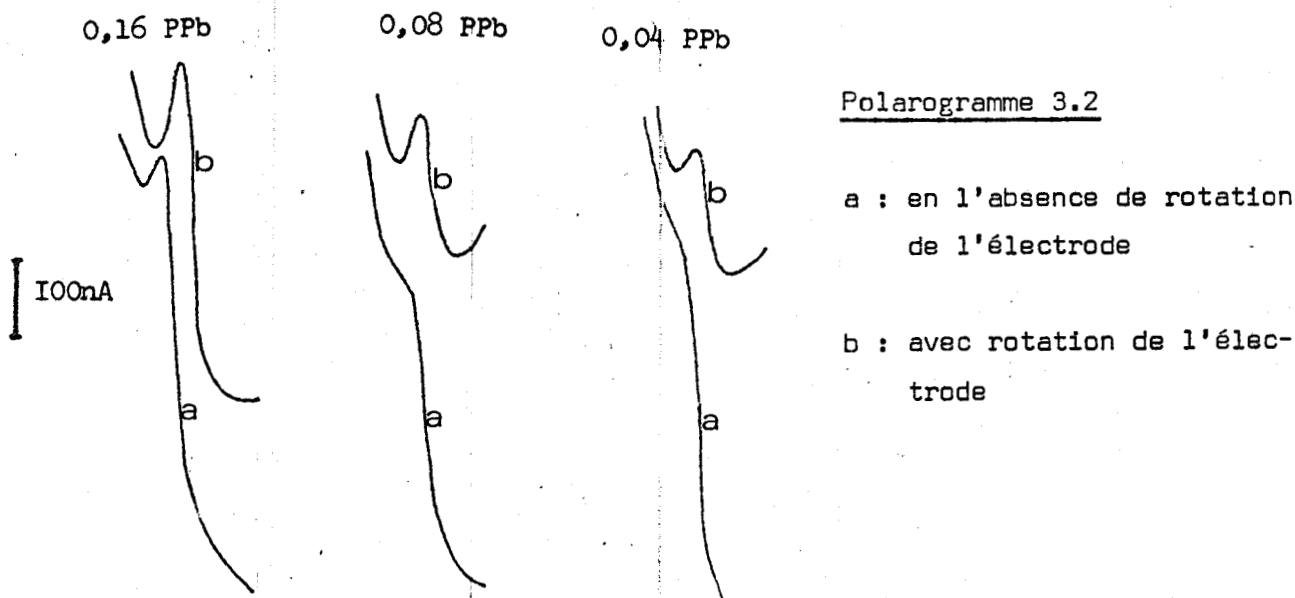
solution, de manière à obtenir une ligne de base plus favorable.

4) Amélioration de la limite de dosage

La plupart des analyses du bismuth par redissolution anodique se font en maintenant un temps de repos pour homogénéiser l'amalgame et arrêter les phénomènes de convection, puis en effectuant la redissolution avec arrêt de la rotation de l'électrode (29-30).

Les essais que nous avons effectués dans ces conditions ont montré que la limite du dosage restait à ce niveau avec cette procédure. Aussi avons-nous effectué d'autres essais en prenant l'opposé de cette façon de faire, en maintenant la rotation de l'électrode lors de la redissolution.

Les résultats de ces expériences sont illustrés par le polarogramme 3.2.



Nous constatons une nette amélioration du signal, notamment en ce qui concerne la ligne de base, ce qui permet très valablement de reprendre une hauteur de signal de 5 mm, pour apprécier la limite de dosage. Celle-ci est alors ramenée à 0,04 PPb Bi III, valeur comparable au bas de la gamme usuelle des concentrations en eau de mer. Quant à l'exploitation des signaux, non seulement la résolution du signal est améliorée, la largeur des pics à mi-hauteur correspondant à 30 mV est donc inférieure au cas précédent (40 mV), mais en outre le potentiel de sommet du pic est déplacé de 10 mV vers les valeurs négatives, ce qui l'éloigne du "mur" d'oxydation du mercure.

Ces améliorations pourraient être dues à l'obtention de gradients de diffusion plus favorables en raison de la rotation de l'électrode, aussi avons-nous entrepris l'étude de l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode lors de la redissolution. Les résultats de nos essais sont reportés dans le tableau 3.5 pour deux valeurs de concentration en bismuth.

Vitesse \ Concentrations	0	1 000	2 000	3 500	5 000
1 PPb	1 600	1 320	1 340	1 360	1 380
0,10 PPb	0	160	160	170	175

Tableau 3.5

Effet de la rotation de l'électrode,
lors de la redissolution, sur I_p (nA) pour les concentrations 0,1 et 1 PPb.

En ce qui concerne l'intensité des signaux obtenus pour les deux concentrations étudiées, l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode est peu marquée.

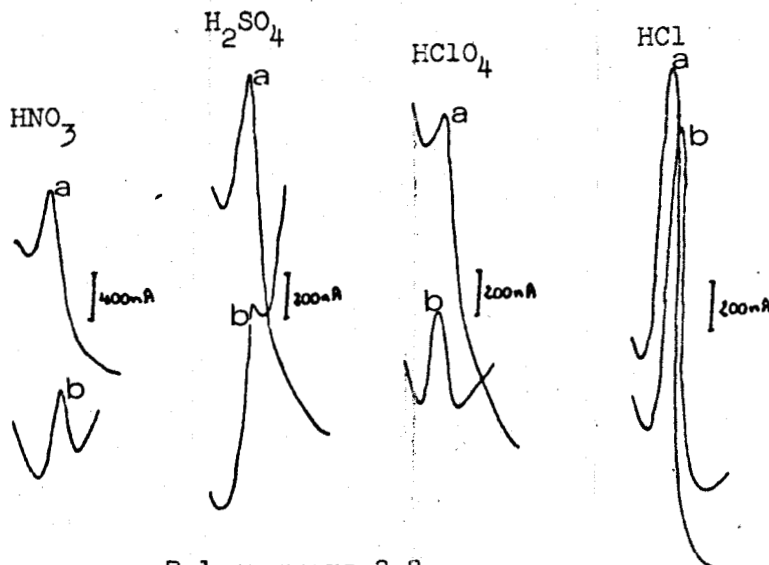
Toutefois, les valeurs du tableau montrent la rotation de l'électrode permet d'obtenir des signaux aux concentrations faibles, donc d'étendre la gamme de mesure pour les analyses de traces et d'ultra-traces. Par contre, la rotation est un facteur défavorable pour l'analyse des concentrations "importantes" comme celle de 1 PPb. L'origine de ces améliorations constatées pouvant être liées à la nature de l'acidifiant, nous avons effectué quelques contrôles et procédé à l'étude systématique des paramètres physiques.

Remarque : Les améliorations apportées à propos des limites de dosage devraient se retrouver avec l'eau douce et dépasser de manière appréciable les limites de dosage et de détection.

5) Vérifications et déterminations des conditions physiques

a) Nature de l'acide

Nous avons vérifié l'influence de la nature de l'acidifiant en maintenant la rotation de l'électrode lors de la redissolution. Les polarogrammes 3. 3 illustrent les essais avec les différents acides étudiés précédemment à pH = 1.



a) absence de rotation de l'électrode au cours de la redissolution.

b) avec rotation de l'électrode au cours de la redissolution.

Polarogramme 3.3

HCl reste le milieu le plus favorable, l'amélioration de la ligne de base est retrouvée avec HNO₃ et HClO₄. C'est le cas contraire avec H₂SO₄ où le maintien de la rotation de l'électrode pendant la redissolution est un facteur défavorable. L'influence de la Nature de l'acide est évidente. L'étude des paramètres physiques sera effectuée avec HCl à pH = 1.

b) Potentiel de préélectrolyse

Les valeurs des intensités du courant du pic correspondant aux potentiels de dépôt de - 0,2 à - 0,7 v sont donnés dans le tableau 3.6.

E_{el} (V)	-0,2	-0,3	-0,4	-0,5	-0,6	-0,7
I_p (nA)	1200	1280	1320	1400	1400	1404

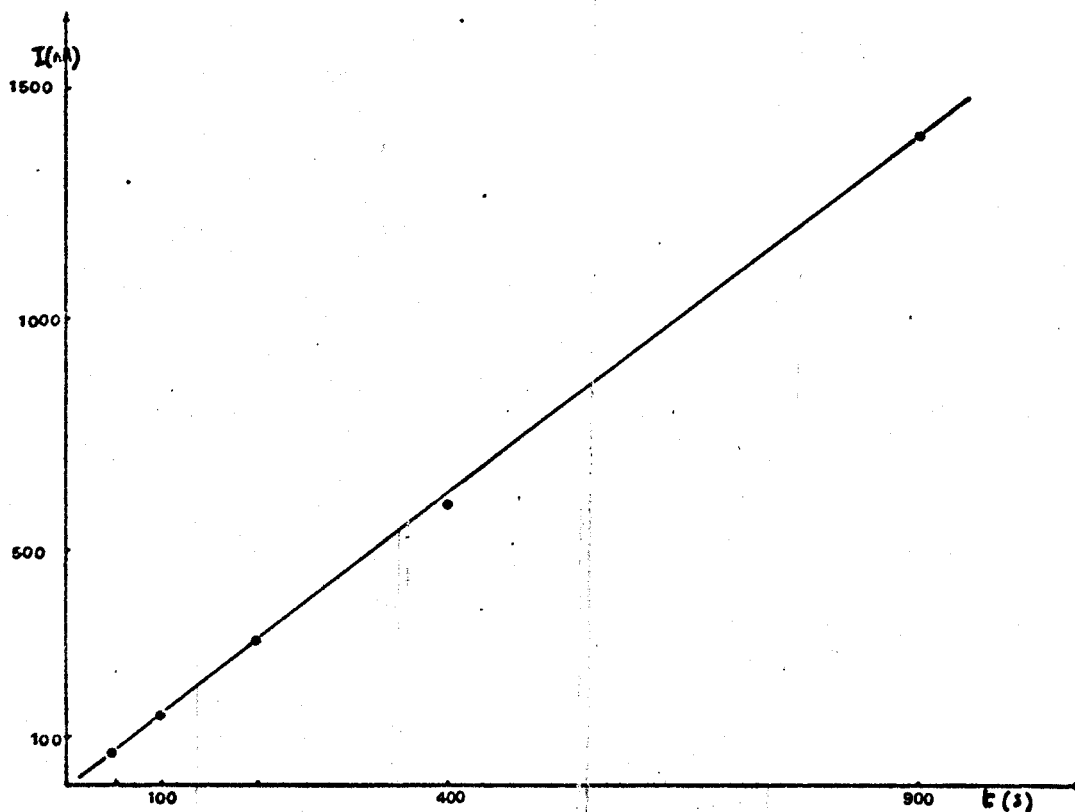
Tableau 3.6

I_p (nA) en fonction du potentiel de préélectrolyse

L'intensité du courant du pic est pratiquement constante pour des valeurs de potentiel égales et supérieures à - 0,5 V. Nous avons donc adopté la valeur - 0,5 V pour l'ensemble de nos études, plutôt que - 0,4 V, indiqué dans la littérature (29).

c) Durée de l'électrodéposition

Les valeurs des intensités du courant de pic obtenues pour des temps de préélectrolyse allant jusqu'à 900 secondes sont réportées sur la courbe 3.2.



Courbe 3.2

I = f (temps)

d) Nature de l'impulsion

Les valeurs des potentiels de pic, ainsi que les intensités du courant

de pic obtenu en relation avec le mode de superposition des impulsions sont données dans le tableau 3.7, pour une valeur d'amplitude de 50 mV.



Nature des impulsions		
I_p (nA)	560	1 400
E_p (V)	- 0,100	- 0,150

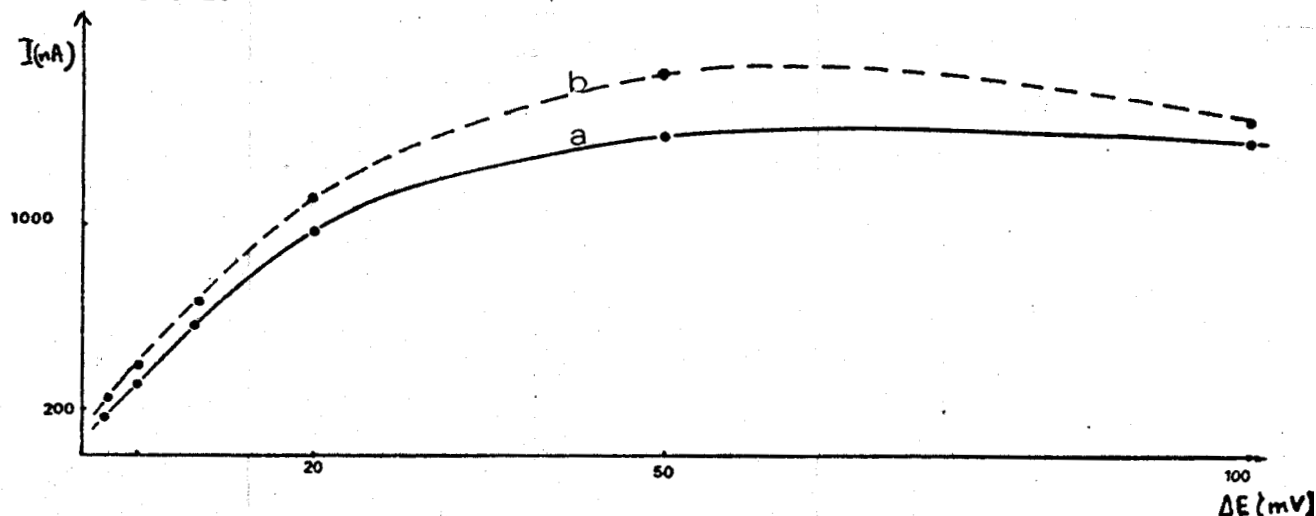
Tableau 3.7

I_p et E_p en fonction de la nature des impulsions

L'utilisation d'impulsions surimposées à amplitude négative fait gagner un facteur 2,5 sur la valeur de l'intensité du courant, et la surimposition des impulsions entraîne un déplacement défavorable du potentiel du pic vers les potentiels plus positifs, ce qui le rapproche du "mur du mercure". Nous travaillerons donc en utilisant la sous-imposition.

e) Amplitude des impulsions

Les valeurs expérimentales de l'intensité du courant de pic en fonction de l'amplitude ΔE des impulsions sont données sur la courbe représentative 3.3. a.



Courbes 3.3

$I = f(\Delta E)$

- a) avec rotation de l'électrode lors de la redissolution.
- b) sans rotation de l'électrode lors de la

L'intensité du courant de pic augmente pratiquement de manière linéaire dans la gamme de 1 à 10 mV. Par la suite elle se stabilise à partir de 50 mV, avec un léger maximum pour cette valeur. L'allure de la courbe se retrouve si on effectue des essais sans rotation de l'électrode (courbe 3.3.b). Ce comportement du bismuth est à rapprocher de celui observé pour le Cu, Pb, et Cd pour lesquels, les courbes sont croissantes jusqu'à 50 mV (26), de ceux du Se et Mn pour lesquels, les courbes sont croissantes jusqu'à 100 mV, et d'une manière pratiquement linéaire pour Mn dans toute la gamme.

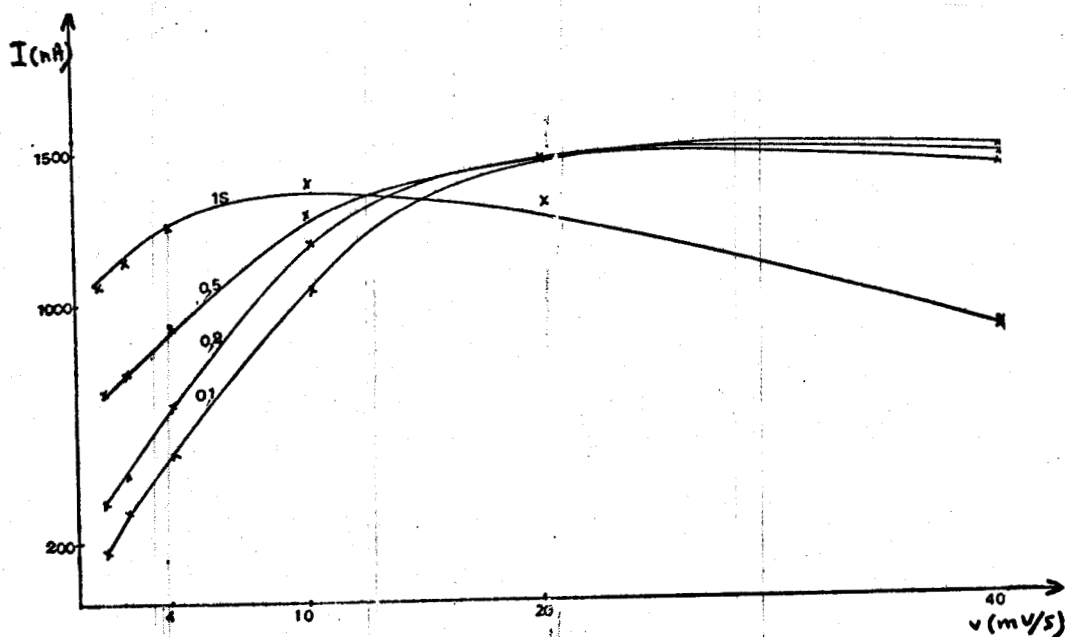
Ainsi, nous travaillons avec rotation de l'électrode à la valeur d'amplitude des impulsions de 50 mV.

f) Période des impulsions et vitesse de balayage des potentiels

Nous agissons sur les deux paramètres dont les gammes suivantes ont été contrôlées :

- période des impulsions : 0,1, 0,2, 0,5 et 1 seconde
- vitesse de balayage 1, 2, 4, 10, 20, 40 mV/s

Nous avons établi les réseaux de courbes $I = f(V)$, courbe 3.4, pour définir les meilleures conditions de vitesse de balayage et de la période des impulsions.



Courbes 3.4 $I = f(v)$ pour différentes valeurs de T (seconde)

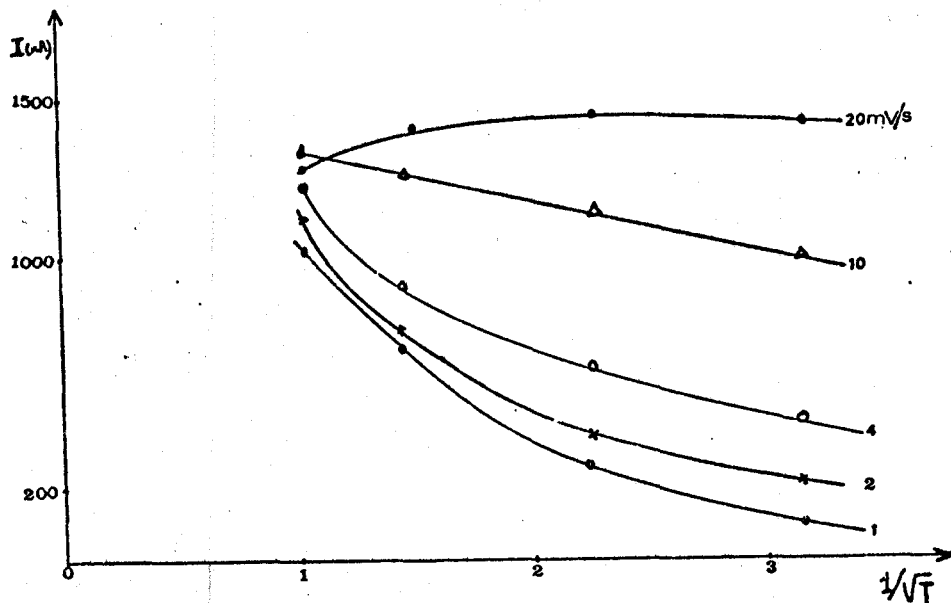
Ces réseaux de courbe montrent que pour les vitesses de balayage inférieures à 10 mV/s, l'intensité du courant de pic augmente avec la période des impulsions.

Pour $v = 20$ mV/s, I est pratiquement constante pour T allant 0,2 à 0,5 seconde ; elle est légèrement inférieure pour $T = 1$ seconde.

Par contre, pour $V = 40$ mV/s, I décroît lorsque T augmente.

Ces variations vont dans le sens contraire à celles relevées dans le cas des éléments Zn, Cd, Pb et Cu.

Comme pour les éléments Zn, Cd, Pb, Cu et Mn, nous avons tracé les réseaux de courbe $I = f(T^{-1/2})$, courbe 3.5.



Courbe 3.5

$$I = f(1/\sqrt{T}) \text{ pour différentes valeurs de } v \text{ (mV/s)}$$

La figure montre qu'en ce qui concerne l'allure des courbes, la vitesse de balayage des potentiels 10 mV/s, linéaire, constitue une séparation entre deux types de variation. Pour les faibles vitesses, les courbes sont fortement décroissantes pour les faibles valeurs de $1/\sqrt{T}$, et sont plus faiblement par la suite. Alors que pour la vitesse 20 mV/s, les variations sont inversées.

La valeur de la pente k est 170. L'extrapolation de la courbe linéaire donne l'ordonnée à l'origine $k'' = 1\ 500$ nA.

Nous adopterons les conditions suivantes pour nos analyses :

- vitesse de balayage des potentiels : 20 mV/s, valeur qui permet d'obtenir une intensité maximum au début du plateau.
- période 0,2 seconde, polarogramme bien défini

g) Conclusion : Conditions proposées pour l'analyse

Nous choisissons les paramètres physiques suivants pour l'analyse du bismuth en trace dans l'eau de mer

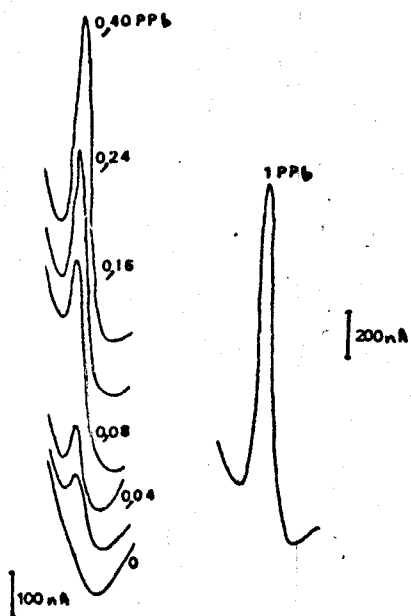
- vitesse de rotation de l'électrode pendant l'électrolyse : 5 000 tr/mn
- " " " lors de la redissolution : 5 000 tr/mn
- potentiel de dépôt : - 0,5 V
- durée de la préélectrolyse : 900 secondes
- nature des impulsions : sous imposées
- amplitude des impulsions : 50 mV
- période " " : 0,2 seconde
- vitesse de balayage : 20 mV/s

6) Résultats analytiques pour la méthode améliorée :

Les résultats des essais sont illustrés par la polarogramme (3.6). Les intensités de courant de pic (I) pour trois échantillons, ainsi que la valeur moyenne \bar{I} pour chaque concentration sont données dans le tableau 3.8 et reportées sur la courbe 3.6 a. Pour mémoire, nous donnons sur la même figure les valeurs obtenues en l'absence de rotation des électrodes lors de la redissolution (3.6 b).

La courbe d'étalonnage est linéaire sur la gamme de concentration allant jusqu'à 1 PPb. La sensibilité de la mesure est de 1 460 nA/ PPb. Cette valeur est légèrement inférieure à celle obtenue en l'absence de la rotation de l'électrode. Par contre, la limite de dosage est abaissée à la concentration 0,04 PPb, obtenue expérimentalement, ce qui permet de mieux couvrir la gamme de concentration possible dans l'eau de mer. Le coefficient de variance calculé pour les trois déterminations de la limite du dosage est de 14 %. Il est de 7 % pour la valeur 0,16 PPb teneur moyenne des eaux océaniques.

Les échantillons d'eau de mer prélevés sur le littoral Nord Pas-de-Calais, tant à Wimereux qu'à Calais ont des teneurs inférieures à la limite de détection soit de 0,02 PPb.

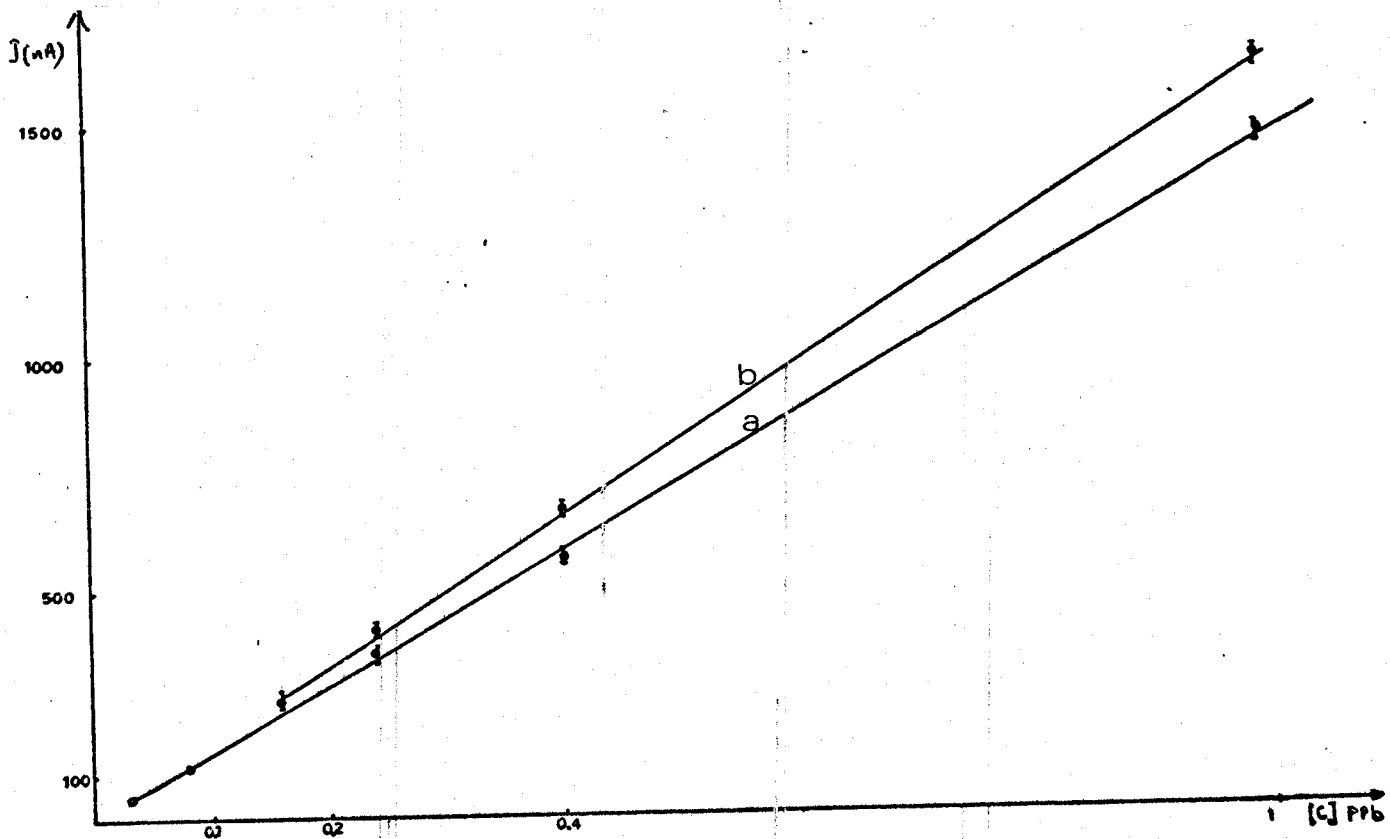


Bi ³⁺ (PPb)	1 I _p (nA)	2 I (nA)	3 I (nA)	Ī (nA)
0	-	-	-	-
0,04	50	60	60	56
0,08	120	120	100	113
0,16	260	260	280	266
0,24	380	370	360	370
0,4	570	550	580	566
1	1 480	1 440	1 480	1 460

Tableau 3.8

I_p et Ī en fonction de la concentration en Bi³⁺

Polarogramme 3.6



Courbe n° 3.6 I = f([Bi³⁺])

- a) avec rotation de l'électrode lors de la redissolution
- b) sans rotation.



7) Conclusion

Ainsi, les conditions retenues pour le dosage de l'eau de mer, électrode à film de mercure, sous-imposition des impulsions et maintien de la rotation de l'électrode lors de la redissolution du bismuth, nous ont permis d'obtenir une nette amélioration de la ligne de base. Cette amélioration est liée à la nature de l'acidifiant et réalisée avec HCl, HClO₄ et HNO₃. L'exploitation d'un signal plus intéressant a permis d'étendre la gamme d'analyse vers des concentrations faibles. La limite de dosage est alors de 0,04 PPb et la sensibilité de 1 460 nA/PPb.

Nous avons retrouvé avec une électrode ayant une surface de 7 mm² environ, les mêmes performances d'analyse que d'autres auteurs n'obtenaient qu'avec une électrode d'une surface de l'ordre de 200 mm² (29). En augmentant la surface, on devrait encore pouvoir repousser la limite si nécessaire. La gamme d'analyse couvre les variations attendues des concentrations de bismuth dans l'eau de mer. L'extension des meilleures conditions pour l'analyse de traces à l'analyse des concentrations "fortes" de 1 PPb, se traduit par une faible perte de la sensibilité compensée à notre avis par l'avantage d'une procédure unique.

En ce qui concerne l'étude de la période T des impulsions sur l'intensité du signal liée à la vitesse de balayage des potentiels, la relation linéaire $I = kT^{-1/2} + k$ est obtenue seulement pour $v = 10$ mV/s, T allant jusqu'à 1 seconde et sépare deux types de courbe non linéaire. La valeur de la pente est de 170 dans ce cas.

CHAPITRE IV

- MANGANESE -

I) INTRODUCTION

Le dosage du manganèse par polarographie dans différents milieux KCl, KSCN, KCN ou le tampon $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$ est traditionnel (10). Mais en fait les possibilités de la polarographie impulsionnelle en goutte tombante restent limitées avec un seuil de détection à 10 PPb en tampon $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$ et sont peu favorables à l'analyse des eaux de mer où la fourchette habituelle des concentrations est de 0,1 PPb à 90 PPb (3) (4). Notons cependant que des concentrations de l'ordre de 600 PPb ont été mesurées par la méthode de goutte tombante dans le cas de fortes pollutions (17). Il ne semble pas que la redissolution électrochimique ait été appliquée pour l'analyse des eaux de mer.

Deux approches sont possibles pour la détermination par la méthode de redissolution du manganèse en solution sous forme de Mn^{2+} :

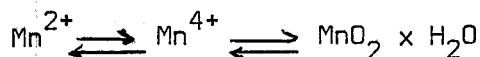
- une préconcentration selon la réaction :



suivie de la redissolution anodique

- une préconcentration sous la forme d'oxyde hydratée selon la

réaction :



suivie de la redissolution cathodique (27).

La deuxième méthode, utilisant la redissolution cathodique est en fait peu utilisée en raison du mécanisme réactionnel plus complexe et moins bien défini. Les quelques essais que nous avons entrepris dans ce sens avec l'eau de mer se sont avérés "négatifs" en raison de la limite de détection obtenue, même si dans les milieux simples celle-ci est de l'ordre de 50 PPb comme l'ont montré nos essais.

Dans le cas de la redissolution anodique qui reste la méthode la plus utilisée, avec une électrode de mercure pendante, le manganèse est réduit entre - 1,6 et - 1,9 V (33) (34). Lors de la redissolution en milieu aqueux, le potentiel du pic se situe entre - 1,5 et - 1,6 V. En milieu NaCl, ce potentiel est légèrement décalé et se situe entre - 1,3 et - 1,4 V. La courbe de calibration n'est linéaire que pour les faibles concentrations en raison de la faible solubilité du manganèse dans le mercure (0,0066 atome %). De même, l'utilisation de solution même faiblement acide est à proscrire en raison du front de solvant qui interdit d'atteindre la gamme de potentiel des - 1,5 V. Les meilleures conditions chimiques donnent en solution simple avec les électrolytes LiCl ou KCl 0,1 mole/l une limite de dosage de 1 PPb (35). La courbe d'étalonnage est linéaire sur la gamme de 1 à 100 PPb.

Pour résoudre l'analyse du manganèse, nous avons cherché à améliorer les performances de l'analyse par redissolution anodique en polarographie impulsionnelle en repoussant le seuil de dosage, tout d'abord dans un milieu simple (eau bidistillée), ensuite dans l'eau de mer. Après avoir déterminé les meilleures conditions de dosage nous étudierons l'effet des paramètres physiques et les limites obtenues pour l'analyse du manganèse.

II) INFLUENCE DE PARAMETRES CHIMIQUES

1) Conditions d'analyses

A partir d'une solution étalon $MnCl_2$, la concentration en manganèse dans chaque échantillon est fixée arbitrairement à 10 PPb.

Le potentiel d'électrodéposition est de - 1,800 V/E.C.S., la durée du dépôt est fixée à 90 secondes. L'amplitude des impulsions est de 50 mV (amplitude positive).

Pour fixer la valeur du pH des solutions, HCl, NaOH, NH_4OH sont utilisées. Des ajouts succesifs de sel support solide sous forme cristallisée sont introduits dans les solutions de façon à obtenir les concentrations voulues. Il ne nous a pas semblé nécessaire de descendre à des concentrations en sel support inférieures à 0,01 M/l.

2) Essais dans l'eau bidistillée

a) Effet du pH

Nous avons effectué l'étude avec l'eau bidistillée contenant la concentration 0,5 M/l Na Cl désigné par milieu A, valeur qui se rapproche le plus de la concentration en chlorure dans l'eau de mer. Le tableau 4.1 ci-après rend compte des essais relatifs à un ajustement de la valeur du pH par ajout de NH_4OH et NaOH .

pH \	6	7	8	9	10
Na OH	24	24	26	24	23
NH_4OH	23	20	13	12	3

Tableau 4.1
Influence du pH pour NaCl 0,5 M/l

Le maximum de l'intensité de pic est obtenu avec Na OH à pH = 8. Avec NH_4OH , on a une décroissance de I_p lorsque le pH augmente. Aucune variation du potentiel de pic n'a été observé en fonction du pH.

b) Effet des halogénures des métaux alcalins Cl^- et Br^-

En prenant l'eau bidistillée, désignée par milieu A', nous avons effectué des ajouts d'halogénure des métaux alcalins en faisant varier la concentration de 0,01 à 0,5 M/l. La valeur du pH de la solution est ajustée à 8 avec NaOH. Les résultats expérimentaux sont groupés dans les tableaux 4.2 et 4.3.

Concentration \ Sel	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
0,01 N/l	50	43	46	42	39
0,1	37	30	27	26	24
0,2	33	26	22	21	13
0,5	33	25	19	20	15

Tableau 4.2

Milieu A' ; intensité du courant du pic (nA) en fonction de la concentration en chlorure de métaux alcalins.

Concentration \ Sel	LiBr	NaBr	KBr	RbBr	CsBr
0,01 N/l	60	65	40	35	20
0,1	32	33	27	30	17
0,2	30	32	25	30	16
0,5	25	30	23	29	14

Tableau 4.3

Milieu A' ; intensité du courant du pic (nA) en fonction de la concentration en bromure des métaux alcalins.

On peut tirer de ces tableaux les informations suivantes :

- en fonction de la concentration des halogénures et de la nature des cations, aucune variation du potentiel de pic qui se situe à - 1,470 V/E.C.S. n'est observée.

- pour les deux sel d'halogénures, on constate une décroissance des intensités de courant de pic lorsque la concentration en halogénure augmente.

- on note une diminution de l'intensité du courant de pic (I_p) lorsque le numéro atomique du cation associé à l'halogénure augmente.

- pour un même halogénure, l'influence de la concentration en sel est plus sensible avec les bromures pour les cations légers, Li et Na, plus sensible avec les chlorures pour les cations lourds Rb, Cs.

Pour les concentrations faibles de 0,01 et 0,1 M la nature du cation a plus d'influence pour les bromures ; c'est l'inverse que l'on constate pour les concentrations plus élevées où l'influence de la nature du cation est plus forte dans le cas des chlorures.

Pratiquement c'est avec LiBr ou NaBr que l'on a le maximum de pic, la concentration la plus favorable étant 0,01 M/l.

c) Effet de sels supports ou complexants

Nous avons systématiquement effectué les essais avec les différents supports ou complexants mentionnés dans la bibliographie des travaux relatifs au dosage du manganèse par la méthode de la goutte tombante :

KSCN, (NH₄OH-NH₄Cl), NaClO, NaCH₃COO, Na₂C₂O₄, Na H PO₄

Ils couvrent l'ensemble de la gamme des pH accessibles, de 7 à 10, et les concentrations en sels supports de 0,01 à 0,5 M/l.

En fait, la concentration la plus intéressante est 0,01 M/l, car on a constaté une décroissance de I_p lorsque la concentration en sels supports augmente.

Dans le tableau 4.4, nous donnons les résultats obtenus avec cette concentration aux différents pH excepté pour NH₄OH - NH₄Cl où la concentration est 0,1 M/l.

Pratiquement on a intérêt comme précédemment à travailler à pH = 8, la nature du sel support ayant peu d'influence, le sel le plus favorable étant KSCN ou le tartate.

Une remarque est à faire à propos de l'emploi de l'oxalate, pour lequel les signaux sont les plus intenses à pH = 10 : la complexation doit tout d'abord être faite en milieu acide (pH = 2) ; le pH est ensuite ramené à 10 pour procéder à l'analyse proprement dite. Avec tous les autres sels supports, la complexation se fait dans les mêmes conditions de milieu que l'analyse.

Support \ pH	7	8	9	10
KSCN 0,01 M/l	21	22	20	18
Acétate 0,01 M/l	14	14	13	12
NaClO 0,01 M/l	15	15	13	12
Tartrate 0,01 M/l	13	20	20	13
Phosphate 0,01 M/l	10	10	8	0
Oxalate 0,01 M/l		8	10	15
$\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 0,1 M/l	16	18	16	14

Tableau 4.4

Milieu A'; influence des complexants ou électrolytes support sur l'intensité du courant du pic (nA).

d) Conclusion

Pour l'analyse du manganèse par redissolution anodique sur goutte de mercure pendante dans l'eau bidistillée nos essais montrent que les meilleurs résultats sont obtenus lors de l'emploi du bromure de sodium ou de lithium à une concentration de 0,01 M/l. L'utilisation d'une concentration supérieure ou d'un autre complexant est à proscrire en raison de leur incidence négative sur l'intensité des signaux.

3) Essais dans l'eau de mer

D'après les essais précédents la meilleure condition d'analyse est obtenue à pH 8 pour le dosage du manganèse. L'eau de mer brute possède généralement cette valeur de pH serait donc directement adaptée pour l'analyse. Par précaution, nous avons toutefois vérifié l'influence du pH parmi les différents paramètres chimiques.

a) Effet du pH :

Au pH initial de l'eau de mer brute (pH = 8,1) l'intensité du signal polarographique est de 7 nA dans les conditions identiques à celles utilisées lors de l'étude dans le milieu A. Pour faire l'étude en fonction du pH, on ramène la valeur à 6 par addition de solution HCl. L'intensité du courant du pic est alors égale à 5,5 nA. On ajuste ensuite la valeur de pH par ajout de solution de NaOH ou NH₄OH pour obtenir des valeurs comprises entre 7 et 10 par saut d'une unité de pH.

Le tableau 4.5 donne les résultats expérimentaux.

pH	6	7	8	9	10	
HCl	5,5	6,3	7	2,1	0	NaOH
HCl	5,5	6	4,5	2,6	0	NH ₄ OH

Tableau 4.5

Eau de mer : effet du pH sur l'intensité du courant du pic (nA)

Nous retrouvons pratiquement les mêmes effets du pH sur l'intensité du signal dans l'eau de mer et dans le milieu A :

- maximum d'intensité de courant de pic à pH = 8, valeur correspondant au pH naturel des eaux de mer. Il n'apparaît alors pas nécessaire de travailler à pH contrôlé. Nous proposons donc de travailler sur un échantillon brut non traité.

b) Effet des chlorures et des bromures.

Compte-tenu des résultats obtenus dans le milieu A', tableau 4.2 et 4.3 où l'addition de sel d'halogénures diminuait les intensités du courant de pic, il ne nous a pas semblé nécessaire de faire une étude systématique de l'effet de sels d'halogénure. Seuls les bromures de lithium et de sodium qui sont les cas les plus intéressants ont fait l'objet de quelques essais à pH = 8. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.6.

Concentration (M/l) Sel en bromure	0	0,01	0,1	0,5
LiBr	7,5	7,4	6,4	5
NaBr	7,9	7,8	6	5

Tableau 4.6

Eau de mer, pH = 8, influence de la concentration en LiBr et NaBr

Ces essais confirment bien la diminution du signal polarographique en fonction de la concentration en bromure.

c) Effet des complexants et sels supports.

La présence dans l'eau de mer de quantité non négligeable de métaux alcalins (1) est à prendre en compte, aussi, bien que les essais précédents aient montré l'influence négative des divers complexants, nous avons tenu à effectuer les contrôles correspondants.

L'utilisation des complexants phosphate et oxalate entraîne une précipitation des sels correspondants. L'addition de citrate permet de diminuer cette précipitation, dans le cas de l'oxalate, voire de l'interdire pour le cas du phosphate. Cependant la présence de citrate diminue l'intensité du signal aussi bien pour l'eau de mer que pour le milieu A.

Ceci interdit donc l'emploi du citrate ou du couple citrate/oxalate et citrate/phosphate comme complexants. Les résultats obtenus avec les autres complexants et électrolytes supports à la concentration de 0,01 M/l sont reportés au tableau 4.7, pour l'ensemble de la gamme de pH 7 à 10.

pH \	7	8	9	10
KSCN 0,01 M/l	3	3	2,3	2,5
Acétate 0,01 M/l	2,6	2,5	2,4	2,3
NaCl 0,01 M/l	2,5	2,5	2,3	2,1
Tartrate 0,01 M/l	2,3	2,3	2,7	2,6
0,1 M/l NH ₄ OH-NH ₄ Cl	2,5	3	2,7	2,3

Tableau 4.7

Eau de mer : effet des complexants, électrolytes supports et du pH sur l'intensité de courant de pic (nA)

KSCN donne des signaux légèrement plus intenses que les autres complexants ou électrolytes supports. En fait, la nature du support est pratiquement indifférente, tous ayant une incidence négative sur l'amplitude des signaux.

Comme le montre une comparaison des tableaux 4.7 et 4.4 les complexants diminuent l'intensité du signal par 2. On a donc intérêt à travailler directement dans l'eau de mer sans aucun ajout.

D'autre part, on peut constater que par rapport à l'eau douce contenant 0,5 M/l de NaCl, le signal est pratiquement diminué d'un facteur 3 (tableau 4.1 et 4.5), pour les meilleures conditions (pH = 8).

d) Conclusion



Pour le dosage du manganèse dans l'eau de mer, par redissolution anodique sur goutte de mercure pendante, nous préconisons de travailler avec l'échantillon brut non traité. L'utilisation de complexant sur d'autres électrolytes supports n'améliore pas l'intensité des signaux.

Nous essais ont montré que le manganèse fait preuve d'un comportement semblable dans l'eau de mer et dans l'eau bidistillée chargée à 0,5 M/l NaCl.

III) INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSIQUES

L'eau de mer brut, non traitée et le milieu A à pH = 8 sont utilisés pour l'étude.

1) Nature des impulsions.

Deux types d'impulsions ont été employés successivement lors du balayage des potentiels : surimposition () et sous-imposition () des impulsions. Le tableau 4.8 donne les résultats expérimentaux. Les polarogrammes 4.1 a et 4.1 b illustrent les résultats pour le milieu A et l'eau de mer.



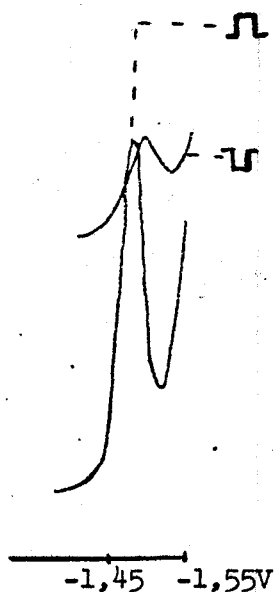
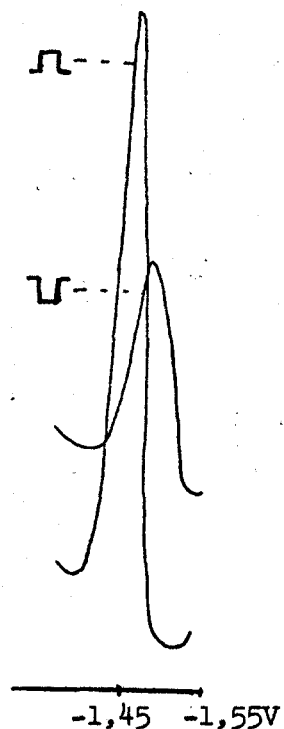
	Milieu A		Eau de mer brute	
	Hauteur de pic (mm)	E_p (V)	Hauteur de pic (mm)	E_p (V)
 (A)	130	-1,45	60	-1,45
 (B)	45	-1,49	13	-1,50 v
$R = \frac{(A)}{(B)}$	2,8		4,6	

Tableau 4.8

Effet de la nature des impulsions sur l'amplitude et le potentiel du signal.



b) eau de mer



a) milieu A

Polarogramme 4.1

Influence de la nature des impulsions

L'utilisation d'impulsions surimposées donne un bien meilleur résultat que celle d'impulsions sous-imposées, tant sur l'allure générale du polarogramme que sur l'amplitude des signaux. Le gain de sensibilité est 2,8 pour l'eau douce et 4,6 avec l'eau de mer.

L'amélioration est aussi sensible sur la résolution, puisque la largeur des pics à mi-hauteur est de 50 mV avec la surimposition, et est de 100 mV avec la sous-imposition.

De plus, un déplacement de potentiel du pic de 50 mV est noté entre les deux modes de superposition des impulsions. Le potentiel de pic se déplaçant vers les potentiels plus négatifs, rend les mesures moins pratiques (proximité du mur du solvant), avec des impulsions surimposées d'amplitude négative.

2) Amplitude des impulsions

De manière à avoir une intensité de pic mesurable pour les faibles amplitudes des impulsions, l'étude a été réalisée avec la concentration de 40 PPb de Manganèse.

Les mesures ont été effectuées pour des valeurs de l'amplitude des

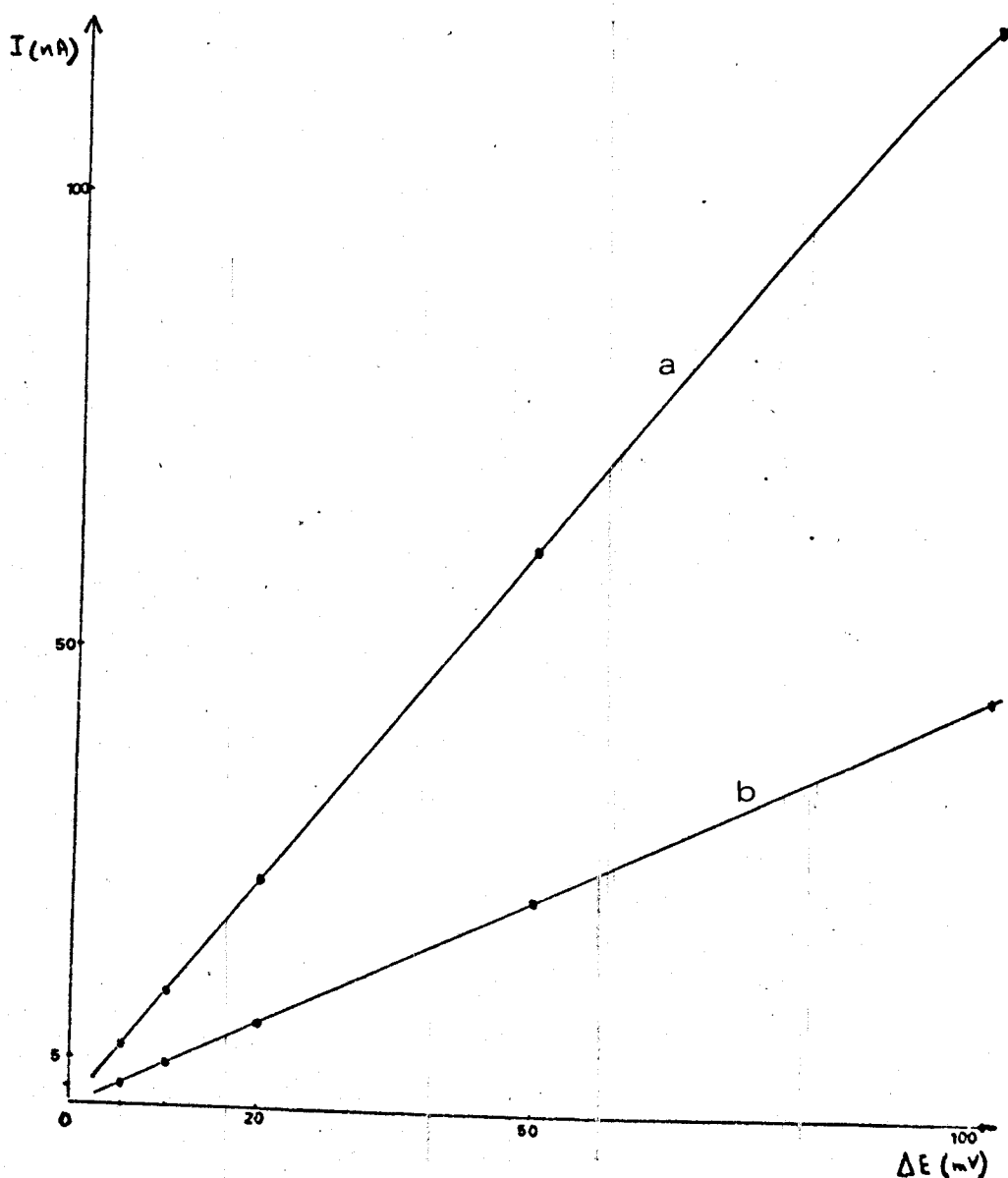
impulsions couvrant la gamme de 2 mV à 100 mV.

Les courbes représentatives 4.1 a et b montrent l'effet de l'amplitude des impulsions sur la hauteur du pic, pour les deux milieux.

L'intensité du courant du pic augmente linéairement avec l'amplitude des impulsions jusqu'au moins 50 mV. Vers 100 mV on décèle une très légère incurvation de la courbe pour le milieu A.

La largeur des pics à mi-hauteur (W_p) n'est pas sensiblement modifiée par l'augmentation de l'amplitude des impulsions. W_p est pratiquement égale à 50 mV avec les différentes valeurs de l'amplitude des impulsions.

Toutefois, si les courbes précédentes montrent que l'on a intérêt à travailler à la valeur 100 mV correspondant au maximum de l'intensité du signal, cette conclusion n'est valable que pour des concentrations importantes. (Cf.IV,2).



Courbe n° 4.1

a) milieu A

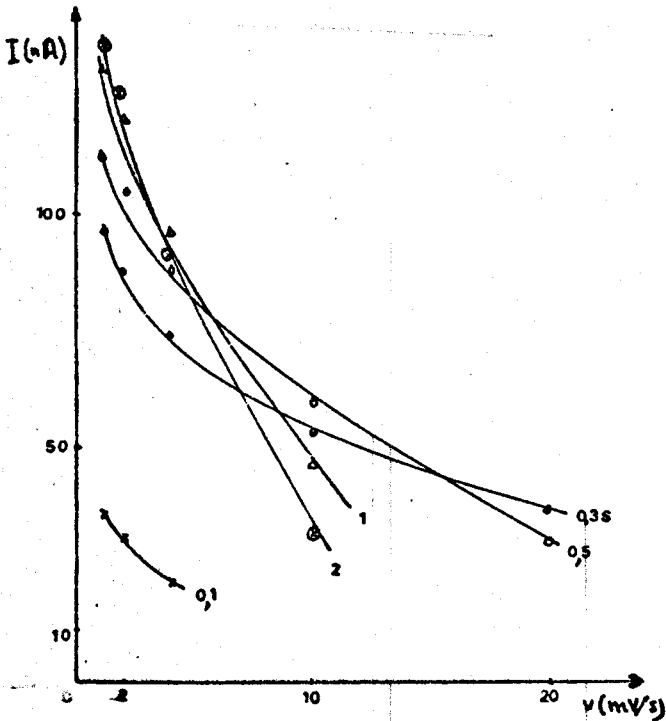
$I = E$ (amplitude des impulsions)

b) eau de mer

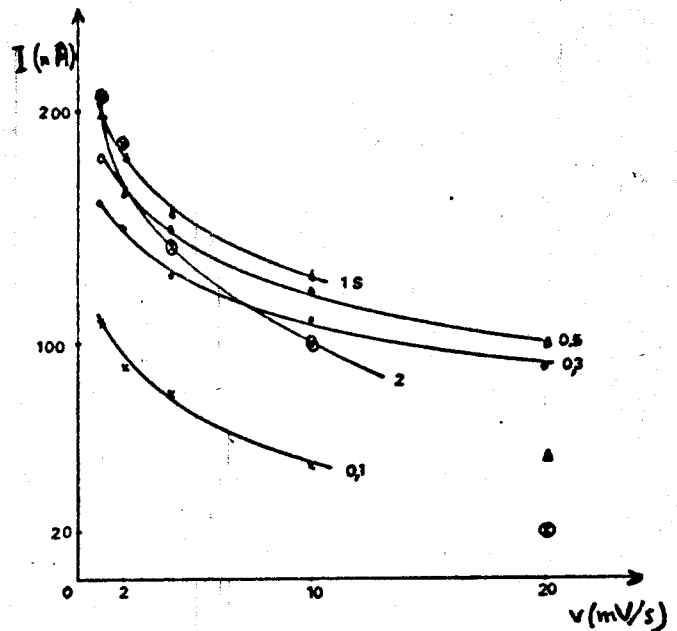
3) Période des impulsions et vitesse de balayage des potentiels.

Pour chaque valeur de la période des impulsions comprises entre 0,1 seconde et 2 seconde, on fait varier la vitesse de balayage de 1 mV/s à 20 mV/s.

Nous reportons sur les courbes 4.2 a, b les résultats relevés expérimentalement.



Courbes 4.2 a
eau de mer



Courbe 4.2 b
milieu A

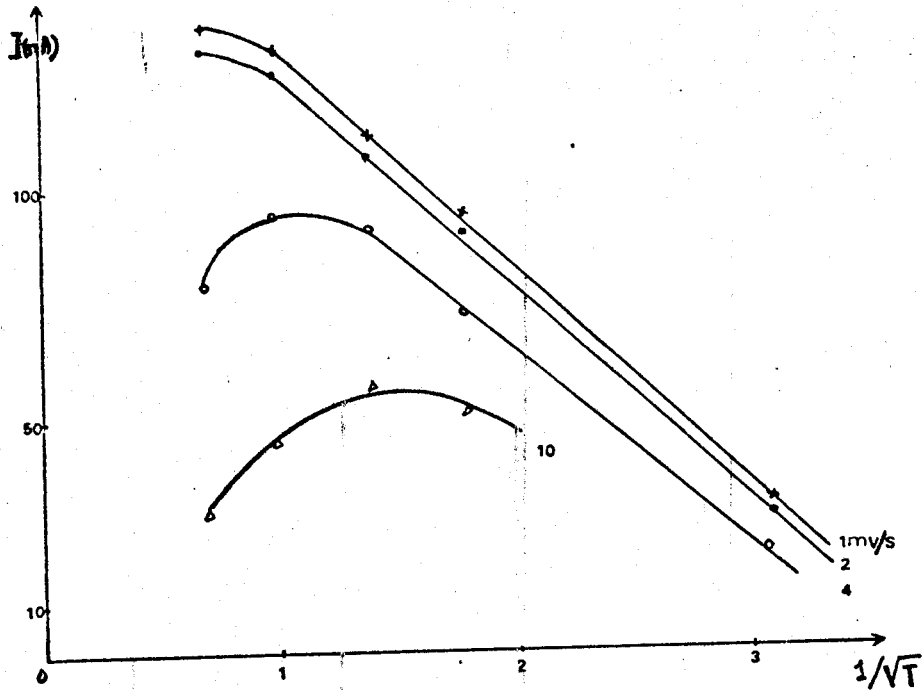
$I = f(v)$ pour différentes valeurs de T (seconde)

Avec les deux milieux, on observe pratiquement le même comportement :

- pour une période d'impulsions donnée, I_p diminue lorsque la vitesse de balayage augmente.
- pour la variation de I en fonction de T, I augmente lorsque T augmente, pour $v = 1$ et 2 mV/s.

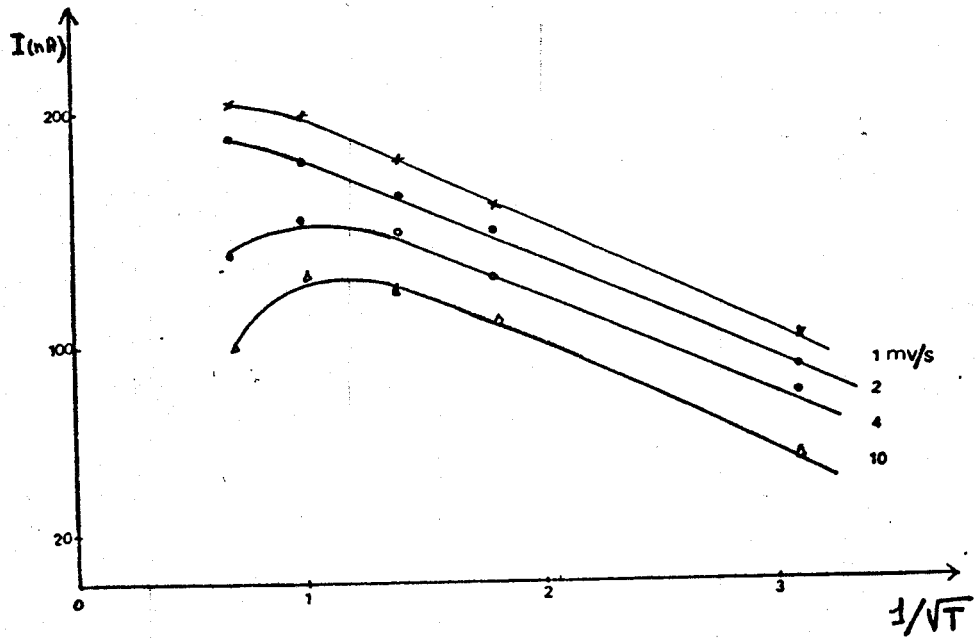
Lorsque $v = 4$ et 10 mV/s, I passe par un maximum.

Nous avons tracé les réseaux de courbe $I = f(T^{-1/2})$, comme pour les métaux étudiés précédemment : Zn, Cd, Pb, Cu et Bi. Les résultats sont reportés sur les courbes 4.3 a et 4.3 b.



Courbe n° 4.3 a

eau de mer



Courbe n° 4.3 b

milieu A

$I = f(T^{-1/2})$ pour différentes valeurs de v (mV/s)



Une même allure générale est constatée pour les deux réseaux de courbe. On passe par un maximum d'autant plus décalée vers les faibles valeurs de I/\sqrt{T} que la vitesse est faible. Après passage par le maximum on observe ensuite une décroissance linéaire. Ceci est général pour les deux milieux.

Comparativement aux résultats obtenus précédemment, les résultats avec le manganèse à propos des variations $I = f(T^{-1/2})$ indique la linéarité pour T inférieur à 1 seconde comme pour les éléments Zn, Cd, Pb, et Cu. Mais la partie linéaire est alors décroissante, de pente moyenne égale à 45 pour l'eau de mer, et 83 pour le milieu A.

L'extrapolation des droites, $I = f(T^{-1/2})$ donne les valeurs de k'' qui est comprise entre 180 et 240 pour le milieu A, comprise entre 150 et 170 pour l'eau de mer.

Nous proposons pour les dosages la fréquence de 2 secondes et la vitesse de balayage de 1 mV/s, valeurs correspondant au maximum de l'intensité du signal.

4) Potentiel de préélectrolyse.

L'influence du potentiel de dépôt électrochimique a été étudiées sur la gamme des potentiels accessibles. Nous donnons les résultats expérimentaux dans le tableau 4.9 ci-après.

E_{red} (V)	-1,6	-1,7	-1,8	-1,9	-2	-2,1
Milieu A	12,5	13	13	13,5	14	-
E. Mer	4,5	5,5	6,2	7,7	8,5	-

Tableau 4.9

Influence des potentiels de préélectrolyse sur I_p (nA)

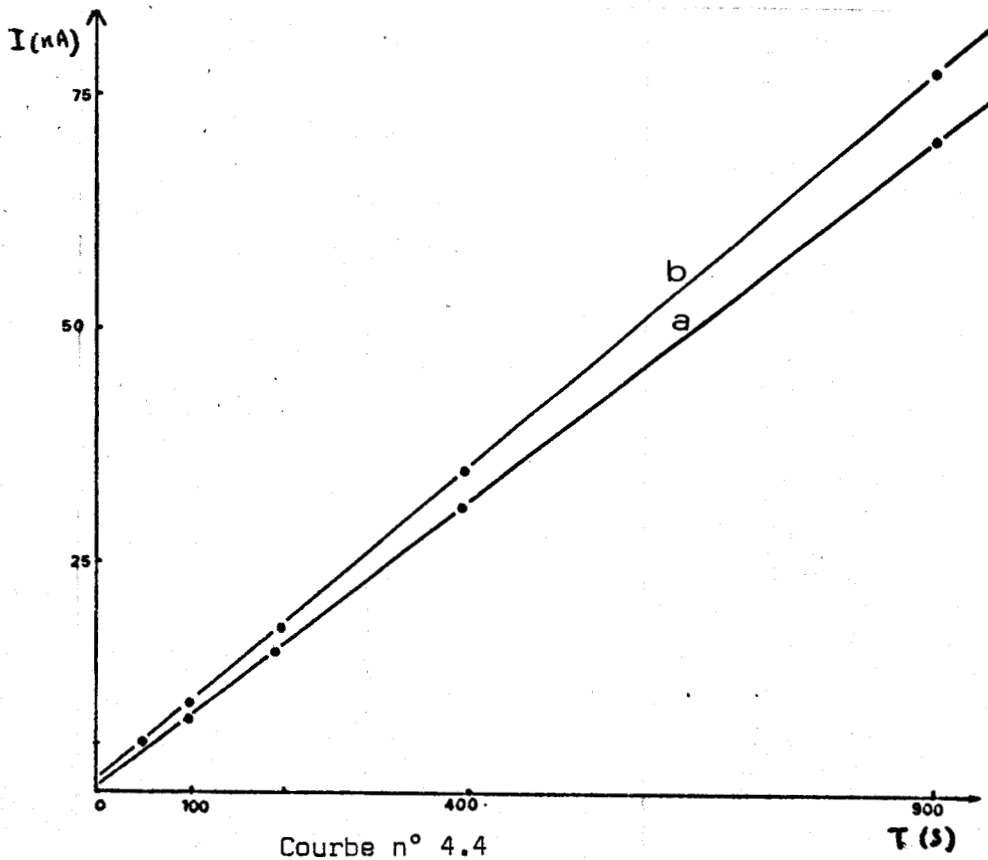
La valeur optimale du potentiel de préélectrolyse dans les deux milieux est - 2 V. On constate pour le milieu A une influence moins marquée de la variation du potentiel de dépôt par comparaison à l'eau de mer, où l'on a une augmentation de 50 % environ de l'intensité du courant lors que l'on passe de - 1,6 V et - 2 V.

Cette augmentation de l'intensité du courant est due au fait que le dépôt est facilité par des valeurs de potentiels plus négatives.

Pour la valeur de - 2,1 V, on voit apparaître des bulles qui gênent l'électrodéposition et un décrochage de la goutte peu après le démarrage de la préélectrolyse. Par précaution nous préconisons d'effectuer l'électrodéposition au potentiel - 1,9 V pour le dosage nécessitant un temps de dépôt important compte-tenu du risque de décrochage de la goutte à - 2V.

5) Durée de la préélectrolyse

Nous reportons les résultats expérimentaux relatifs à la concentration de 10 PPb des mesures de l'intensité du courant du pic en fonction du temps de dépôt sur les courbes représentatives 4.4 a et b obtenues pour des temps allant jusqu'à 900 secondes.



$I = f(t)$ a : milieu B (échelle x 3 en ordonnée)
 b : eau de mer

Elles sont linéaires dans la gamme étudiée.

Cela peut être expliqué par la faible solubilité du manganèse dans le mercure, de telle manière que la diffusion au sein du mercure élimine le risque de saturation de la goutte. En effet pour le cas des métaux formant un bon amalgame (Cd, Pb, Cu) la courbe présente généralement une incurvation pour des temps de dépôt importants.

6) Conclusion

Le manganèse fait preuve d'un comportement semblable dans l'eau de mer et dans l'eau bidistillée chargée à 0,5 M/l NaCl. Si le temps de dépôt, l'amplitude et la période des impulsions, la vitesse de balayage des potentiels ont le même effet, par contre, on remarque une influence plus marquée du potentiel de dépôt et un effet plus sensible de la nature des impulsions sur l'intensité du signal avec l'eau de mer.

De même, le passage du milieu A à l'eau de mer s'accompagne d'une diminution d'un facteur de 3 de l'amplitude des signaux. Nous proposons les conditions polarographiques suivantes pour l'analyse du manganèse.

- potentiel de préélectrolyse - 1,9 V
- durée de la préélectrolyse : 900 secondes pour les faibles concentrations
- nature des impulsions : surimposition
- amplitude des impulsions : 100 mV
- vitesse de balayage des potentiels : 1 mV/s

IV) PERFORMANCE ANALYTIQUE ET QUALITE DES MESURES

L'analyse a été effectuée dans l'eau bidistillée contenant 0,01 M/l de NaBr, à pH = 8, avec l'eau de mer brute et aussi avec l'eau de ville fournie au laboratoire.

1) Eau bidistillée + 0,01 M/l de NaBr

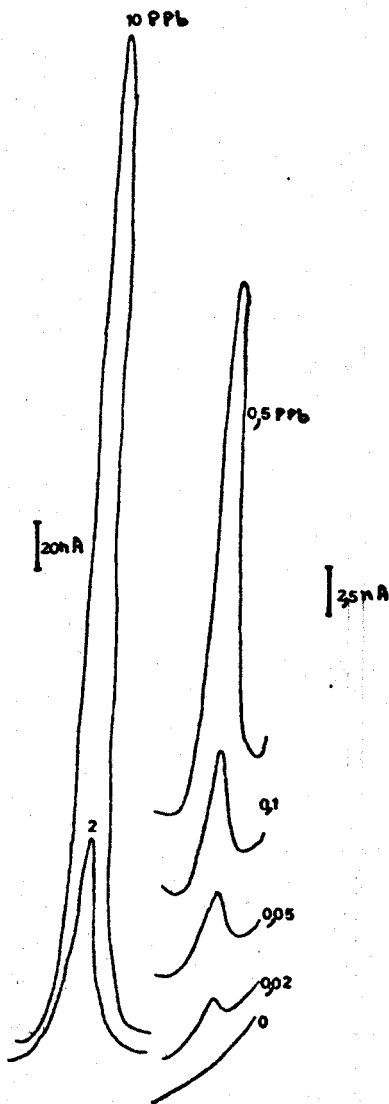
Les conditions polarographiques sont celles mentionnées ci-dessus. Le polarogramme 4.2 illustre les dosages en utilisant la méthode des ajouts connus.

La mesure des intensités du courant de pic (I_p) pour 3 échantillons d'un même prélèvement, et la valeur moyenne \bar{I} sont données dans le tableau 4.10 et reportées sur les courbes 4.5 a et 4.6 a.

Les courbes sont linéaires sur la gamme de concentration allant jusqu'à 10 PPb.

La sensibilité de l'analyse est de 43,8 nA/PPb.

La limite de dosage calculée à partir de la courbe et obtenue expérimentalement pour les 3 déterminations est de 0,02 PPb avec un coefficient de variance de 16 %.



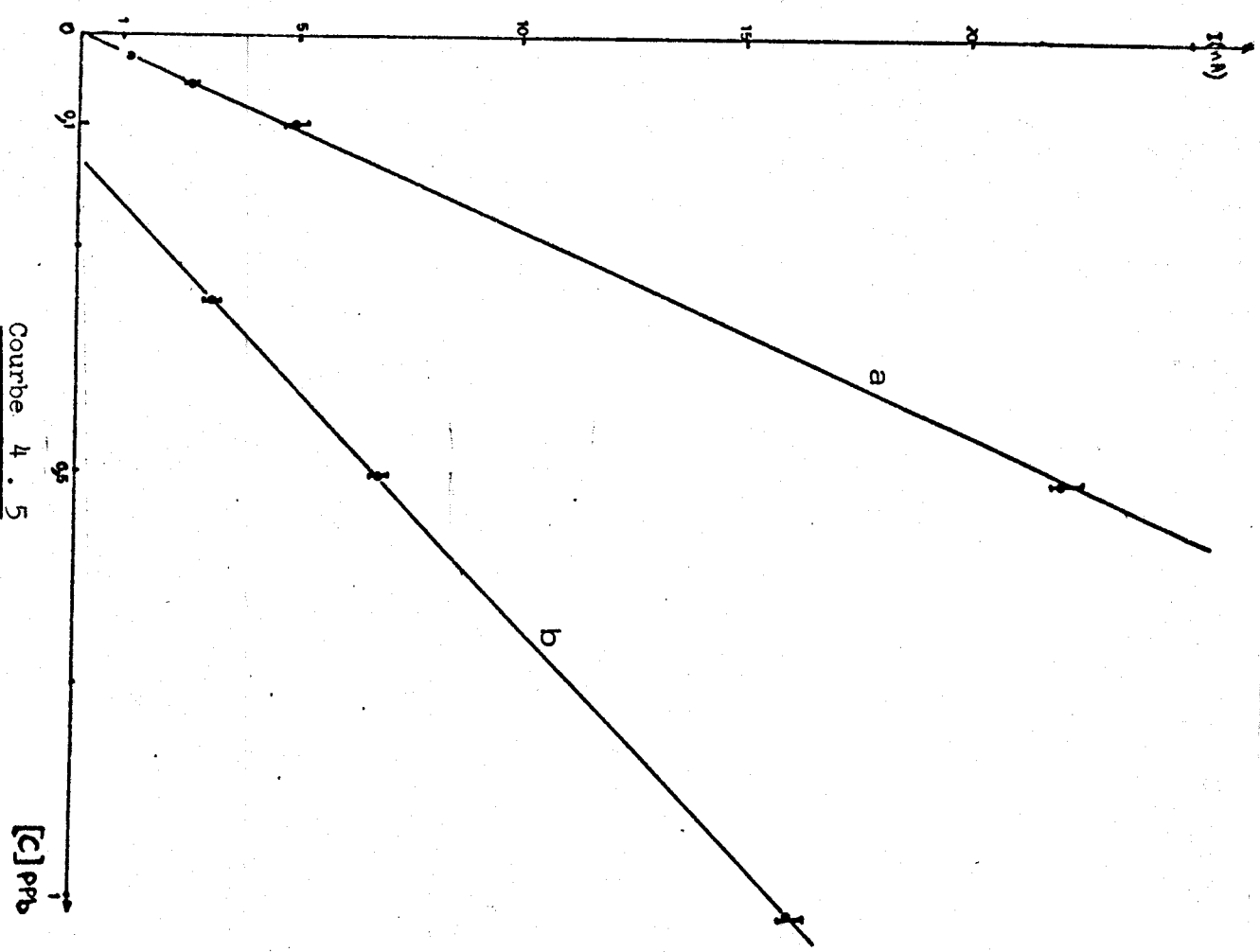
Mn ²⁺ (PPb)	1 I(nA)	2 I(nA)	3 I(nA)	\bar{I} (nA)
0,02	0,9	1	1,1	1
0,05	2,6	2,4	2,6	2,5
0,1	4,8	5,2	4,7	4,9
0,5	21,2	21,6	23,2	22
2	87,2	88	88	87,6
10	450	430	432	436

Tableau 4. 10

$$I = f((Mn^{2+}))$$

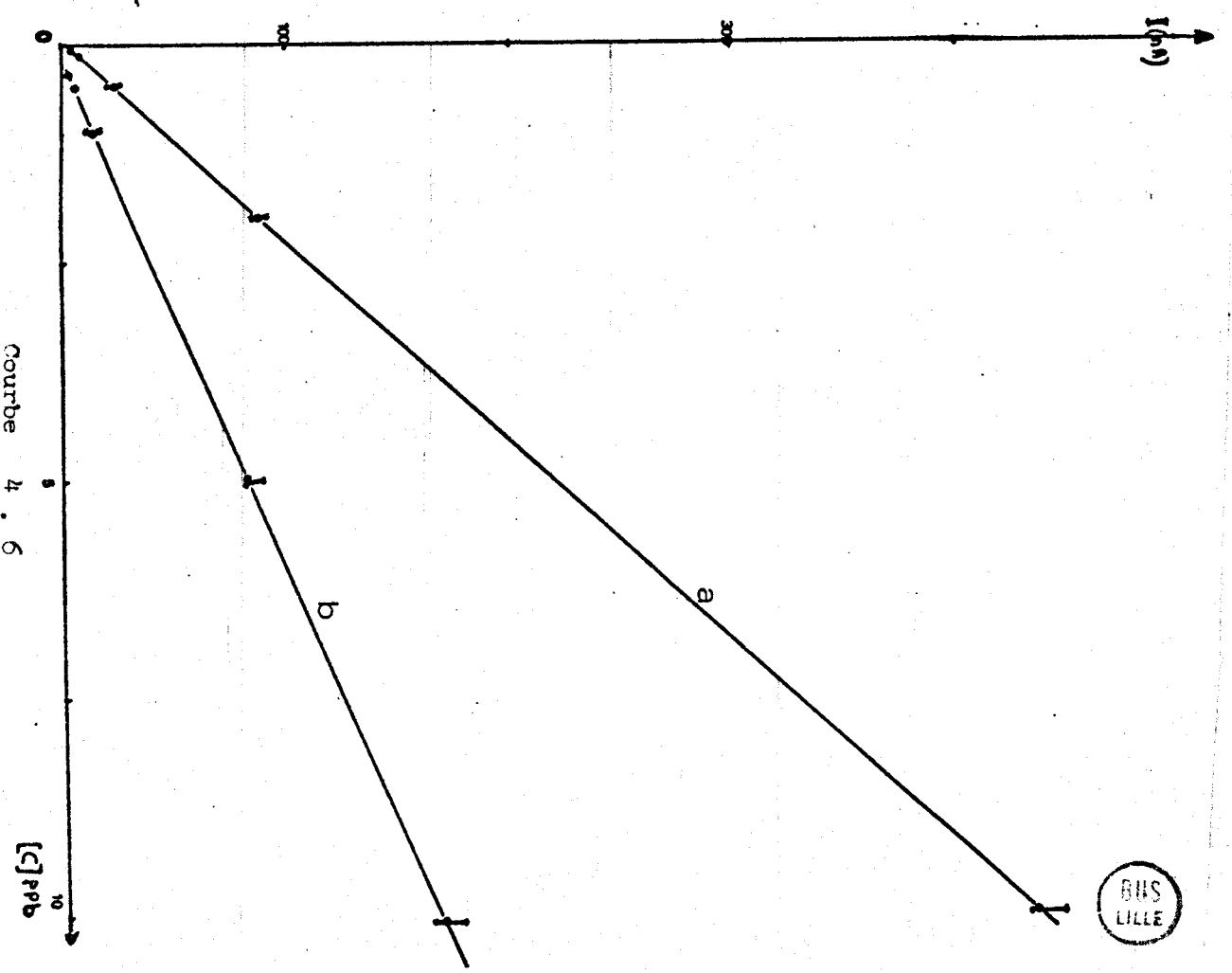
milieu A

Polarogramme n° 4.2



Courbe 4 . 5

a = eau bidistillée
 $I = f ([Mn])$
 [C] ppb



Courbe 4 . 6

b = eau de mer
 [C] ppb

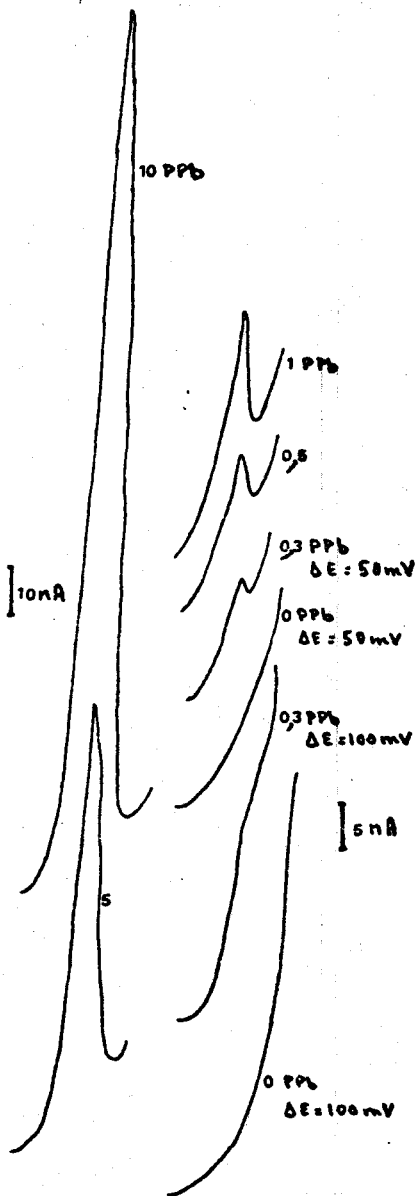


2) Eau de mer :

L'analyse d'une eau de mer a été faite, sans ajout, à son pH naturel (8.1). Le polarogramme 4.3 illustre le dosage.

Avec une impulsion de 100 mV, pour les faibles concentrations, nous avons une ligne de base très raide qui ne permet pas l'exploitation des signaux. Aussi avons-nous effectué les mesures avec une amplitude de 50 mV., nous obtenons alors un signal qui se dégage mieux (polarogramme 4.3)

Les autres conditions polarographiques sont identiques à celles utilisées pour le milieu A. Les intensités du courant de pic et les valeurs \bar{I} portant sur 3 dosages complets sont données dans le tableau 4.11 et reportées sur les courbes 4.5 b et 4.6 b.



Mn ²⁺ (PPb)	1 I(nA)	2 I(nA)	3 I(nA)	\bar{I} (nA)
0,3	3,2	3	2,8	3
0,5	6,5	7	7	6,8
1	15,5	16,5	16,5	16,16
5	86	86	84	85,3
10	162	166	177	168

Tableau 4.11 :

$$I = f ([Mn^{2+}])$$

eau de mer

Polarogramme n° 4.3

La courbe d'étalonnage est linéaire sur la gamme de concentration allant jusqu'à 10 PPb. La limite de dosage dans ces conditions, calculée à partir des courbes et obtenue expérimentalement est de 0,3 PPb. Le coefficient de variance pour les 3 déterminations est de 11,2 %. Il est de 6 % pour une concentration de 1 PPb.

La sensibilité de la mesure est de 16,16 nA/PPb.

3) Applications

a) Eau de mer :

L'analyse des échantillons d'eau de mer du littoral Nord Pas-de-Calais a indiqué une concentration inférieure à la limite de dosage. Ce résultat nous a surpris. Il est, en effet, inférieur à la valeur moyenne des 8.6 PPb de 180 mesures effectuées durant la campagne 1976 (7). Les contrôles de la campagne 1977 ont, par contre, donné 135 mesures inférieures à la limite de dosage soit de 10 PPb, et une moyenne de 18.57 PPb sur 35 autres déterminations données dans le recueil. La valeur moyenne des analyses de 1976 inférieure à ce seuil laisse supposer des difficultés d'ordre expérimental.

Cette absence totale de signal pour les échantillons analysés nous a fait craindre une évolution possible des échantillons de 8 à 10 jours, temps écoulé entre le prélèvement et l'analyse. Pour contrôler cette éventualité nous avons conservé l'échantillon dans la cellule après ajout de MnCl. Aucune évolution du signal n'a été constatée pendant une semaine, et montre qu'il n'y a pas eu d'évolution chimique entraînant une éventuelle perte de Mn. Ceci indique que la concentration de Mn dans l'échantillon sous la forme Mn^{2+} la plus couramment rencontrée et qui correspond à celle analysée par polarographie est bien inférieure à notre seuil de détection.

b) Eau de ville

Nous avons effectué un dosage de l'eau de ville brute. Compte-tenu de la concentration initiale assez élevée du manganèse dans ce milieu, nous n'avons pas réuni les conditions appliquées au dosage de traces, mais nous nous sommes contentés des conditions moins dures.

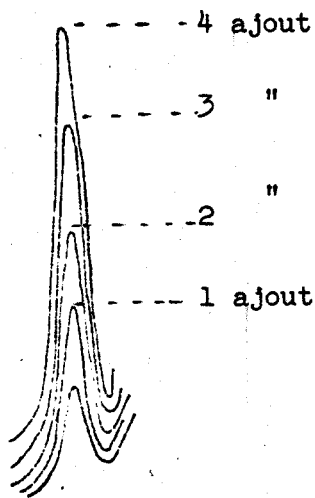
- préélectrolyse à - 1,9 V pendant 100 secondes
- périodes des impulsions: 0,5 seconde

- vitesse de balayage 4 mV/s
- amplitude des impulsions : 50 mV en surimposition.

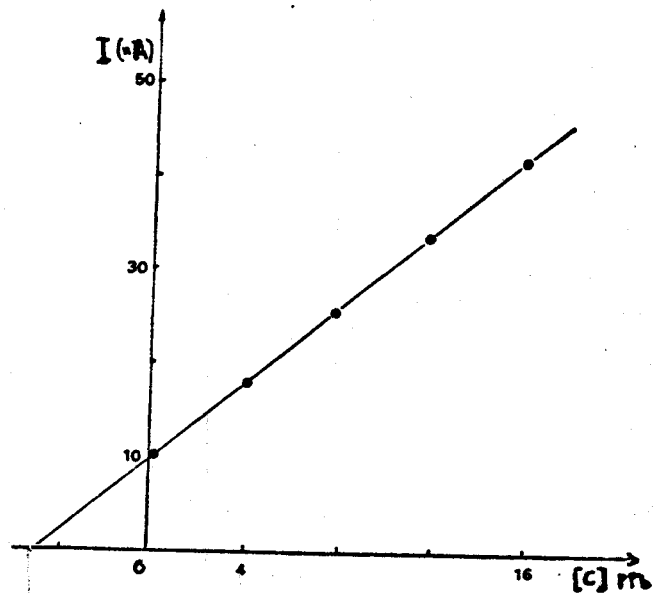
Les valeurs expérimentales obtenues par ajouts dosés sont illustrées par le polarogramme 4.4 et reportées sur la courbe de dosages 4.7 . Celle-ci est linéaire.

La détermination par extrapolation de la droite indique une concentration initiale de 5 PPb.

Les organismes locaux (Communauté Urbaine de Lille) chargés du contrôle de la qualité des eaux considèrent la concentration 100 PPb comme limite supérieure pour une "eau normale". Il ne cherche pas, semble-t-il à déterminer les teneurs exactes, inférieures à cette valeur.



Polarogramme 4.4



Courbe 4.7

Dosage de l'eau de ville

V) CONCLUSION

Nous avons montré que la redissolution anodique sur goutte de mercure pendant est bien adaptée au dosage du manganèse dans l'eau de mer, pour des concentrations supérieures à 0.3 PPb. L'utilisation d'impulsion d'amplitude positive est favorable aux mesures. La sensibilité est de 16.10 nA/ PPb. La préparation de l'échantillon est réduite au strict minimum puisque nous utilisons l'eau de mer sans aucun traitement préalable.

En ce qui concerne l'analyse en solution aqueuse, nous obtenons grâce à l'emploi de NaBr comme électrolyte support et en travaillant à pH = 8 avec NaOH, une limite de dosage de 0,02 PPb, soit une amélioration d'un facteur 50 par rapport à la limite de dosage de 1 PPb obtenu par "polarographie classique". La sensibilité des mesures est alors de 43,8 nA/PPb.

Nos essais ont montré que le comportement chimique du manganèse dans l'eau de mer et les solutions aqueuses est semblable.

L'étude de l'effet de la période des impulsions sur l'intensité du courant de pic en relation avec la vitesse de balayage des potentiels montre que la linéarité entre I et $I \sqrt{T}$ pour les valeurs de T allant de 0,1 à 1 seconde et v allant jusqu'à 4 mV/s est satisfaisante, vérifiant la formule $I = k T^{-1/2} + k$ proposée avec les autres métaux. Les valeurs moyennes de k sont de 45 et 83 respectivement pour l'eau de mer et l'eau bidistillée en utilisant l'électrode à goutte de mercure pendante.

Les valeurs de k , qui reflètent l'influence de la vitesse de balayage des potentiels sont comprises, entre 150 et 170 pour l'eau de mer, comprise entre 180 et 240 pour l'eau bidistillée.

CHAPITRE V

- SELENIUM -

I) RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Divers composés du sélénium sont extrêmement toxiques. Leur action physiologique ressemble à celle de l'arsenic. Le corps humain ne peut supporter une concentration de 1,5 ppm de SeH_2 . La concentration maximum en composé de sélénium pour être "tolérable" dans une atmosphère doit être inférieure à $0,1 \text{ mg/m}^3$ d'air (36)...

Diverses techniques sont utilisées pour doser cet élément à l'état dissous. Compte-tenu des concentrations habituellement rencontrées, il est souvent nécessaire d'effectuer une préconcentration des échantillons à analyser (37-38) puisqu'il faut déterminer des concentrations nettement inférieures à 1 PPb.

Une étude bibliographique nous a montré que l'électrochimie est peu exploitée pour le dosage de traces de sélénium en solution aqueuse, et les travaux traitant plus spécifiquement de l'application de la méthode de redissolution cathodique en polarographie sont peu nombreux (27).

Le comportement électrochimique de cet élément, en solution aqueuse contenant un seul électrolyse support est complexe et encore mal connu. Par électroréduction sur mercure Se (IV) forme un film de HSe ou de sélénures complexes, tandis que le sélénium (VI) n'est pas réduit. La redissolution cathodique sur électrode à goutte de mercure pendante ne permet donc que la détermination de Se (IV). Deux pics polarographiques, utilisables pour des dosages, sont mis en évidence lorsque, le pH de la solution est compris entre 1,5 et 4,5, le potentiel de préélectrolyse compris entre - 0,1 V et - 0,6 V. Le premier pic (- 0,7 V) correspond à la réduction de HgSe, le second pic (- 0,950 V) n'apparaît que lorsque la totalité de l'électrode a été recouverte par un film de HgSe (39).

Des concentrations de 10^{-5} à 10^{-8} mole/l peuvent être évaluées par coulométrie en tampon phosphate, pH = 2,6 au potentiel d'électrodépôtions de - 0,3 V. Lorsque l'électrodépôtion est effectuée à un potentiel de + 0,05 V, dans une solution de HCl à 0,2 mole/l, il se forme un film de sélénures complexes et lors de la redissolution cathodique, un pic est observé à - 0,10 V (40).

Ces divers auteurs mentionnent la valeur $5 \cdot 10^{-9}$ mole/l (0,4 PPb) comme limite inférieure des concentrations accessibles dans des solutions ne contenant pas plus de deux électrolytes supports.

Lorsque les dosages doivent être effectués dans des échantillons aqueux quelconques, la sensibilité de la méthode est souvent déterminée par la présence d'autres espèces chimiques. C'est le cas pour Fe III, Bi III, Sb III, Cu II (27).

En solution perchlorique, l'augmentation de la teneur en ions chlorures entraîne une diminution de l'intensité du courant de pic, qui reste cependant proportionnelle à la concentration en Se (IV). La sensibilité et la reproductibilité de la mesure dépendent de la valeur du potentiel d'électrodépôtion. (17).

Il nous a paru possible de faire le dosage à condition de pouvoir repousser la limite. Pour y parvenir nous étudierons l'effet des paramètres chimiques et physiques aussi bien dans l'eau bidistillée que dans l'eau de mer.

II) CONDITIONS EXPERIMENTALES

1) Préparation des échantillons

La concentration en sélénium dans chaque échantillon, eau bidistillée, désignée par milieu A, et eau de mer, est fixée à 5 PPb, par addition d'une solution étalon de SeO_2 . La solution étalon introduite pour les ajouts dosés est acidifiée et ajustée au même pH que la solution dans la cellule de mesure.

2) Conditions polarographiques

Sauf indication particulière, les conditions polarographiques sont les suivantes :

- durée de la préélectrolyse : 90 secondes
- potentiel de préélectrolyse : - 0,1 V/E.C.S.
- nature et amplitudes des impulsions : surimposition, 50 mV
- période des impulsions : 0,5 seconde
- vitesse de balayage : 4 mV/seconde

Les intensités de courant de pic sont exprimées en nA.

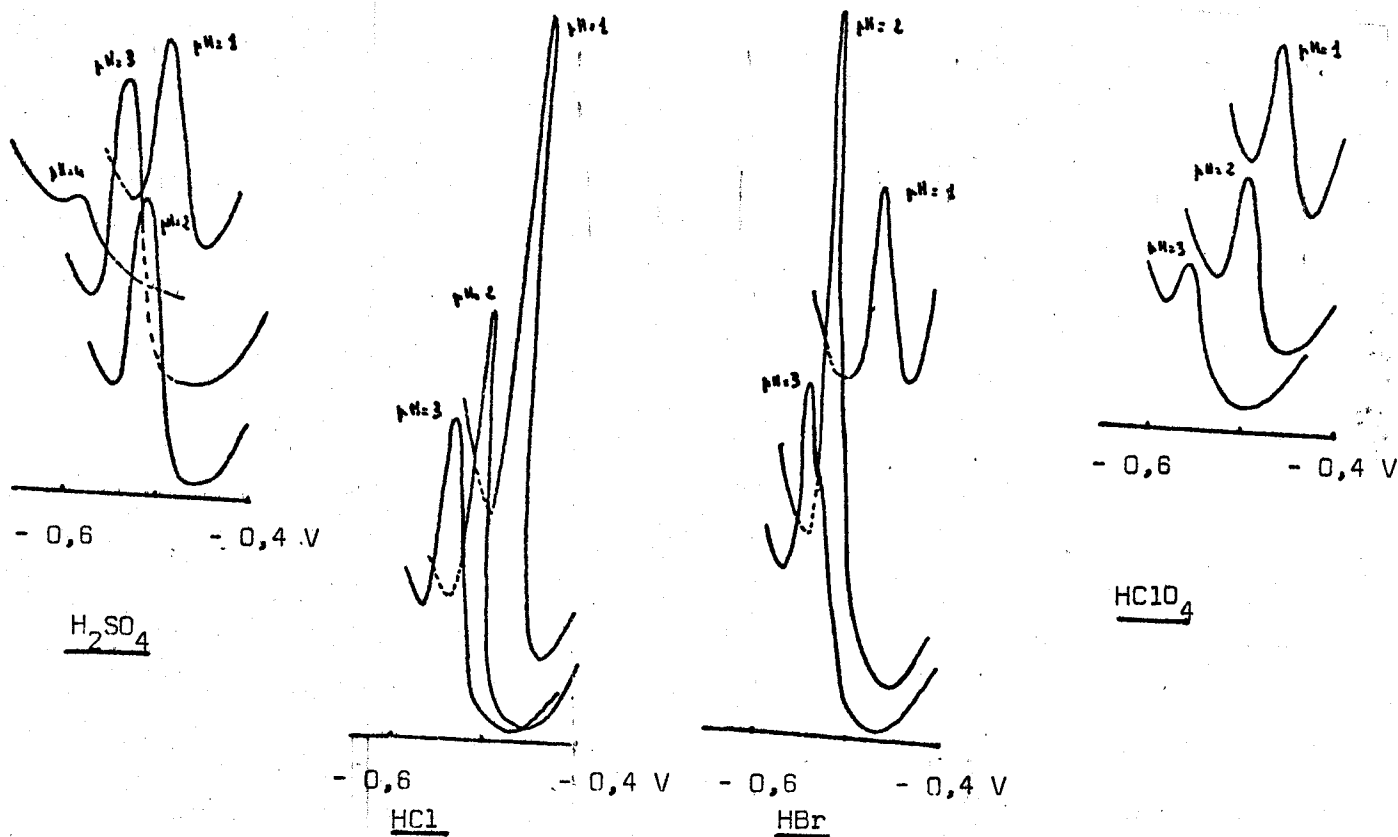
III) EFFET DES PARAMETRES CHIMIQUES

1) Eau bidistillée - (Milieu A).

a) Choix de l'acide et influence du pH.

Les solutions sont acidifiées avec les acides suivants : HCl , HClO_4 , HBr , H_2SO_4 , HNO_3 , $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Elles sont ramenées à une gamme de pH compris entre 4 et 1 par ajout de l'acide avec saut d'une unité de pH, excepté pour $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ où la valeur 1 n'est pas accessible. Les polarogrammes 5.1 illustrent l'effet

du pH et de la nature de l'acide sur l'intensité et le potentiel de pic.



Polarogrammes 5.1

On remarque que selon la valeur du pH, on a une variation des intensités de courant de pic. Un déplacement progressif du potentiel du pic est observé lorsque l'acidité du milieu augmente. Les valeurs des intensités de courant et du potentiel de pic sont reportées dans le tableau 5.1.

pH	4		3		2		1	
	I_p (rA)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)	I_p (nA)	E_p (V)
HClO ₄	0	-	15	-0,61	29	-0,55	31	-0,47
HCl	0	-	43	-0,62	72	-0,53	115	-0,440
HBr	0	-	50	-0,63	126	-0,55	45	-0,47
H ₂ SO ₄	7	-0,57	50	-0,54	53	-0,52	40	-0,46
HNO ₃	0	-	0	-	25	-0,53	9	-0,470
A.T.	0	-	0	-	15	-0,56	-	-

Tableau 5.1

Intensité de courant de pic et potentiel de pic en fonction du pH et de la nature de l'acide.

En milieu chlorhydrique et perchlorique, sur la gamme de pH étudiée, l'intensité du courant du pic augmente avec l'acidité.

En milieu bromhydrique, sulfurique et nitrique, on a un maximum de l'intensité du signal à pH = 2, alors que en milieu tartrique c'est la seule valeur de pH qui permet d'obtenir un signal.

Nous pouvons classer les acides par ordre décroissant d'intérêt de leur utilisation, en considérant l'intensité du signal : HBr pH = 2 ; HCl pH = 1 ; H₂SO₄ pH = 2 ; HClO₄ pH = 1 ; HNO₃ pH = 2 ; C₄H₈O₆ pH = 2.

b) Sels supports

α) Concentration en NaCl

Les essais sont effectués à pH = 1 et 2 avec les différents acides utilisés précédemment. On fait varier la concentration en NaCl de 0 à 1 M/l par ajouts successifs de NaCl cristallisés. Un réajustement de la valeur du pH est nécessaire après chaque addition de sel.

Le tableau 5.2 donne des intensités du courant de pic pour les différents acidifiants.

NaCl (mole/l)	0		0,2		0,5		1	
	1	2	1	2	1	2	1	2
HBr	45	110	30	125	75	90	50	60
HCl	105	75	95	70	35	63	70	60
HClO ₄	33	32	49	43	55	53	40	50
H ₂ SO ₄	38	43	33	40	30	34	26	30
HNO ₃	8	20	14	23	10	16	6	11
A.T.	-	19	-	13	-	36	-	35

Tableau 5.2

Intensité du courant de pic I_p (nA) en fonction de la concentration en NaCl à pH = 1 et 2.

En milieu tartrique à pH = 2, l'ajout de NaCl augmente l'amplitude du signal. Toutefois, l'intensité maximale reste inférieure à celle obtenue avec les autres milieux. Deux comportements différents caractérisent ces milieux :

1) - en milieu chlorhydrique et sulfurique l'intensité du signal diminue lorsque la concentration en NaCl augmente.

2) - en milieu bromhydrique, nitrique et perchlorique, I_p passe par un maximum pour la concentration en NaCl 0,2 M/l avec les deux premiers, de 0,5 M/l pour HClO₄.

Par ailleurs, on a constaté pour les milieux bromhydrique et perchlorique que l'augmentation de la concentration en NaCl entraîne à pH = 2, un déplacement du potentiel de pic de 10 mV et 50 mV respectivement vers les

potentiels plus négatifs. A pH = 1, le glissement est moins important et limité à 20 mV.

Nous retiendrons pour la suite de nos études les trois acides HCl; HClO₄, HBr qui donnent des signaux intenses et constituent donc les milieux les plus intéressants. Un intérêt particulier devrait être apporté à HBr pour les essais dans l'eau de mer. L'influence de NaCl est évidente. Pour contrôler ces effets nous avons étudié l'influence en halogénure des métaux alcalins avec l'eau bidistillée contenant 0,5 M/l NaCl.

Nous désignons par B ce milieu dans la suite de ce chapitre.

B) Concentration en halogénure des métaux alcalins

a') Mode opératoire

Des solutions milieu B sont acidifiées avec HCl, HClO₄ et HBr à pH = 1 et 2. Pour chaque valeur de pH, on fait varier la concentration en halogénure des métaux alcalins de 0,1 à 0,5 M/l par ajouts successifs de sels cristallisés.

b') Bromure des métaux alcalins

Les sels suivants ont été examinés : LiBr, NaBr, KBr, RbBr, et CsBr. Le rapport, $R = \frac{I_x}{I_0}$, I₀ désignant l'intensité du signal avant ajout et I_x l'intensité du courant de pic, avec l'ajout de bromure (0,1, 0,2, 0,5 Mole/l) a été calculé pour chaque cas.

Les résultats expérimentaux sont reportés dans les tableaux 5.3 a et b. A la ligne correspondant à la concentration zéro en halogénure sont reportées les valeurs des intensités de courant de pic I₀, pour chaque acide.

A pH = 1, en présence de HClO₄, la faible solubilité des bromures des métaux alcalins, exceptée pour NaBr et LiBr, ne permet pas l'étude en fonction de la concentration.

Ces tableaux nous permettent de dégager les informations suivantes :

- dans le cas de l'acide bromhydrique, R reste inférieur à 1 et diminue lorsque la concentration en bromure augmente, quelque soit la valeur du pH ou la nature des cations associés à Br.

- dans le cas de l'acide chlorhydrique ou perchlorique, R est supérieur à 1 pour une concentration en bromure de 0,1 M/l, indépendamment de la valeur

SEL	LiBr			NaBr			KBr			RbBr			CsBr			
	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	
acide teneur M/l	70	51	35	62	52	32	70	45	75	63	50	32	70	43	35	
I ₀ (nA)	0,1	1,1	1,3	0,6	1,1	1,5	0,6	1,4	1,7	0,2	1,6	2	0,2	1,7	2,5	0,2
I _x	0,2	0,5	1	0,3	1	1,4	0,3	1,3	1,2	0,5	1,3	2	0,7	1,3	2	0,3
I ₀	0,5	0,4	0,2	0,2	0,5	0,3	0,1	0,5	0,3	0,3	1,1	1,6	0,5	1,3	1,6	0,2

Tableau 5. 3.a

Milieu B, pH=2, effet de la concentration en bromure sur I_p

SEL	LiBr			NaBr			KBr			RbBr			CsBr		
	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr
acide teneur M/l	35	56	75	37	53	73	34	/	70	33	/	73	35	/	70
I ₀ (nA)	0,1	1,1	1	0,6	1,4	1,5	0,3	1,5	/	0,2	1,7	/	0,2	1,6	0,6
I _x	0,2	0,7	0,6	0,5	1,3	1	0,6	1,3	/	0,3	1,6	/	0,4	1,5	0,3
I ₀	0,5	0,5	0,3	0,5	0,3	0,2	0,2	/	0,2	1	/	0,2	1,2	/	0,2

Tableau 5. 3.b

Milieu B, pH=1, effet de la concentration en bromure sur I_p



du pH ou de la nature du cation. Mais lorsque la concentration en bromure augmente, on constate une décroissance de R. En outre, R augmente avec la grosseur du cation ; cette augmentation est plus marquée avec les sels de Rb et Cs à pH = 2.

L'intensité maximale du courant de pic est obtenue avec HCl à pH = 1, en ajoutant 0,1 Mole/l de RbBr ($I_p = 88 \times 1,7 = 150/nA$).

Dans aucun cas, nous n'avons observé des variations du potentiel de pic.

c') Chlorure des métaux alcalins

Les résultats obtenus en utilisant les chlorures sont comparés à ceux obtenus avec les bromures dans les mêmes conditions d'acidité et de milieu.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans les tableaux 5.4 a et b. A propos de ces tableaux, on peut faire quelques remarques :

- l'acidification par HCl ou HClO₄ entraîne une décroissance de l'intensité du courant de pic lorsque la concentration en chlorure augmente. A pH = 2, la décroissance de R en fonction de la concentration en chlorure est moins marquée lorsque l'on passe de Li à Cs.

- l'acidification avec HBr, révèle une légère augmentation de l'intensité du courant de pic pour la concentration 0,1 M/l en chlorure.

R est d'autant plus grand que le cation est plus gros, ceci est surtout observé à pH = 2.

L'intensité

Ainsi, l'intensité du signal est maximale à pH = 2 dans le cas de HBr avec un ajout de 0,1 M/l de RbCl. ($I_p = 88 \times 1,2 = 105 nA$)

c) Conclusion

La comparaison des résultats obtenus avec les chlorures et les bromures dans les mêmes conditions de milieu et d'acidité montre que le meilleur résultat du point de vue chimique est obtenu pour l'analyse du sélénium par redissolution cathodique, par l'emploi de l'HCl à pH = 1, à une concentration de RbBr = 0,1 M/l. Ces conditions s'appliquent aux solutions à 0,5 M/l NaCl.

SEL	LiCl			NaCl			KCl			CsCl			
	acide neur. M/l	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr
I ₀ (nA)	71	50	90	68	54	97	69	51	33	73	50	39	
I _x	0,1	0,9	0,3	1	0,9	0,3	1,1	0,3	0,9	1,2	0,97	0,9	1,13
	0,2	0,7	0,7	0,9	0,9	0,7	0,9	0,28	0,7	1,1	0,33	0,9	1,09
	0,5	0,7	0,5	0,7	0,7	0,6	0,3	0,32	0,6	0,3	0,32	0,3	0,9

Tableau 5.4.a

Milieu B pH=2, effet de la concentration en chlorure sur I_p

SEL	LiCl			NaCl			KCl			CsCl			
	acide neur. M/l	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr
I ₀ (nA)	39	51	73	35	/	70	90	/	73	33	/	75	
I _x	0,1	0,9	0,9	1,1	0,3	/	1,1	0,3	/	1	0,3	/	0,9
	0,2	0,7	0,8	0,9	0,5	/	1	0,2	/	0,9	0,7	/	0,6
	0,5	0,3	0,7	0,6	0,4	/	0,3	0,6	/	0,7	0,5	/	0,6

Tableau 5.4.b



Milieu B, pH=1, effet de la concentration en chlorure sur I_p

2) Eau de mer

Les conditions de concentration en sélénium et les conditions polarographiques restent inchangées. Nous avons utilisé les acides (HCl, HClO₄, HBr), précédemment sélectionnés, pour notre étude.

a) Nature de l'acide et effet du pH

En fonction de la valeur du pH, les intensités du courant et du potentiel de pic sont données dans le tableau 5.5.

pH	3		2		1	
	I _p (nA)	E _p (V)	I _p (nA)	E _p (V)	I _p (nA)	E _p (V)
HCl	7	-0,62	10	-0,510	22	-0,460
HBr	12	-0,63	30	-0,510	35	-0,430
HClO ₄	5	-0,61	15	-0,510	13	-0,470

Tableau 5.5

I_p et E_p en fonction de la nature de l'acidifiant et du pH avec l'eau de mer

On constate que les comportements de HClO₄ et HCl en milieu B sont retrouvés dans l'eau de mer ; une augmentation de l'acidité entraîne celle de I_p.

Ce même comportement se retrouve avec HBr, contrairement à celui observé dans le milieu B.

D'une manière générale, l'amplitude des signaux est, à concentration égale en sélénium, d'environ deux fois moins importante avec l'eau de mer, qu'avec le milieu B.

b) Effet des halogénures des métaux alcalins.

Les procédures d'étude et d'ajouts des sels sont identiques à celles utilisées avec le milieu B.

α) Bromures des métaux alcalins.

Les résultats expérimentaux sont reportés dans les tableaux 5.6 a et b. On peut tirer les remarques suivantes :

- avec HCl et HClO₄, R est le plus souvent maximum avec la concentration 0,1 M/l, avec les deux valeurs de pH.

- avec HBr, R est constamment inférieur à 1, quelle que soit la nature du cation.

L'intensité maximale ($I = 21 \times 3 = 63$ nA) est obtenue lors de l'emploi de l'acide chlorhydrique à pH = 1 et une concentration en RbBr égale à 0,1 M/l.

β) Chlorures des métaux alcalins

Les tableaux 5.7 a et b donnent les valeurs des résultats expérimentaux.

Comme on peut s'y attendre avec HCl et HClO₄, R est constamment inférieure à 1. Par contre avec HBr, R décroît en fonction de la concentration en chlorure et cela aux deux valeurs de pH, contrairement à ce que nous attendions.

L'amplitude maximale du signal est obtenu pratiquement dans ces conditions à pH = 1 avec HBr (21 nA).

c) Discussion et conclusion

Si on considère les résultats obtenus pour l'analyse du sélénium dans le milieu B et l'eau de mer, on peut dire que :

- dans le cas de HCl et HClO₄, l'amplitude du signal augmente avec l'effet du pH quel que soit le milieu utilisé.

- par contre dans le cas de HBr, les résultats varient suivant le milieu ; en milieu B, l'intensité maximale est obtenue à pH = 2 tandis que dans l'eau de mer celle-ci est observée à pH = 1.

- les couples HCl ou HClO₄-chlorure et HBr-bromure des métaux alcalins ont un effet inhibiteur. Ceci est plus marqué pour HBr-Br dans l'eau de mer.

SEL	LiBr			NaBr			KBr			RbBr			CsBr			
	acide															
teneur M/l	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	
I_o (nA)	0	15	12	21	14	10	22	15	10	22	15	12	20	14	11	20
$R = \frac{I_x}{I_o}$	0,1	1,5	2	0,9	1,6	2,1	0,9	1,9	2,9	0,9	2,9	3	0,9	2,7	2,3	0,3
	0,2	1,1	1,3	0,3	1,1	2,2	0,3	2,5	2,5	0,7	2,7	2,1	0,7	2,4	2,5	0,5
	0,5	0,9	1,2	0,5	1	1,3	0,5	1,2	1,3	0,4	1,5	1,4	0,4	2	2,1	0,3

Tableau 5.6.a

Eau de mer, pH=2, effet de la concentration en bromure sur I_p

SEL	LiBr			NaBr			KBr			RbBr			CsBr			
	acide															
teneur M/l	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	
I_o (nA)	0	22	11	35	21	19	34	20	/	36	21	/	34	20	/	36
$R = \frac{I_x}{I_o}$	0,1	2	1,1	0,3	2,2	1,2	0,3	2,3	/	0,8	3	/	0,9	2,3	/	0,9
	0,2	1,9	1	0,7	2,1	1,1	0,3	2,5	/	0,3	2,3	/	0,3	2,2	/	0,3
	0,5	1,4	0,9	0,6	1,5	1	0,3	2,1	/	0,7	2,6	/	0,7	2,1	/	0,6

Tableau 5.6.b

Eau de mer, pH=1, effet de la concentration en bromure sur I_p



SEL	LiCl			KCl			RbCl			CsCl			
	acide	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr
teneur M/l													
I_o (nA)	0	15	11	22	16	10	22	17	12	20	15	13	23
$\frac{I_x}{I_o}$	0,1	0,0	0,3	1	0,9	0,3	0,9	0,3	0,3	1	0,3	0,3	1
	0,2	0,0	0,6	0,9	0,3	0,6	0,9	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	1
	0,5	0,3	0,5	0,9	0,7	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,2	0,9

Tableau 5.7 a

Eau de mer, pH=2, effet de la concentration en chlorure sur I_p

SEL	LiCl			KCl			RbCl			CsCl			
	acide	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr	HCl	HClO ₄	HBr
teneur M/l													
I_o (nA)	0	20	13	34	22	/	35	20	/	37	21	/	34
$\frac{I_x}{I_o}$	0,1	0,9	0,3	0,9	0,9	/	1	0,9	/	0,9	0,9	/	0,9
	0,2	0,9	0,6	0,9	0,9	/	0,9	0,9	/	0,9	0,9	/	0,9
	0,5	0,3	0,5	0,3	0,3	/	0,9	0,9	/	0,9	0,9	/	0,9

Tableau 5.7 b

Eau de mer, pH=1, effet de la concentration en chlorure sur I_p





- les couples HCl ou HClO₄ -bromure des métaux alcalins, et HBr -sel de chlorure ont un effet d'exaltation sur l'intensité du courant de pic, ceci aux deux valeurs de pH et avec les deux milieux étudiés. Cet effet ne se retrouve pas cependant avec HBr-Cl⁻ dans le cas de l'eau de mer. Lorsque cet effet existe, il est plus marqué avec les gros cations : Rb⁺ ou Cs⁺.

Ainsi, en considérant les intensités de courant de pic, nous utiliserons pour le dosage du sélénium, dans l'eau de mer, les conditions suivantes : HCl à pH = 1 avec un ajout de RbBr amenant la concentration à 0,1 M/l.

IV) EFFET DES PARAMETRES PHYSIQUES

Nous étudions l'effet de la nature, de l'amplitude et de la période des impulsions, de la vitesse de balayage des potentiels, de la durée de préélectrolyse avec les meilleures conditions chimiques aussi bien dans le milieu B que l'eau de mer.

1) Nature des impulsions

Nous donnons les résultats des essais effectués en appliquant une surimposition () ou sous-imposition () des impulsions dans le tableau 5.8.

On gagne un facteur d'environ 2 en surimposant les impulsions. Dans le cas de la redissolution cathodique du Se, une surimposition rend le potentiel moins anodique, le sélénium se redissout mieux ce qui se traduit par un signal plus intense.

2) Amplitude des impulsions (ΔE)

La valeur des amplitudes des impulsions étudiées varie de 2 à 100 mV. Les intensités du courant de pic relevées pour les deux milieux d'étude sont reportées sur la courbe 5.1.

On remarque qu'une grande amplitude de l'impulsion favorise l'intensité de signal que ce soit en surimposition ou en impulsions d'amplitude négative.

La variation de l'intensité de courant de pic est linéaire entre 2 mV et 50 mV, puis la courbe s'incurve pour les valeurs supérieures.

nature des impulsions		ΔE (mV)					
		2	5	10	20	50	100
Milieu B	\sqcup (A)	2	6	13	26	73	128
	\sqcap (B)	4	12	25	55	130	200
	rapport $\frac{(A)}{(B)}$	2	2	1,9	2,1	1,7	1,6
Eau de mer	\sqcup (A')	0	3	6	13	30	50
	\sqcap (B')	1	4	9	23	60	94
	rapport $\frac{(A')}{(B')}$		1,3	1,5	1,7	2	1,8

Tableau 5.8

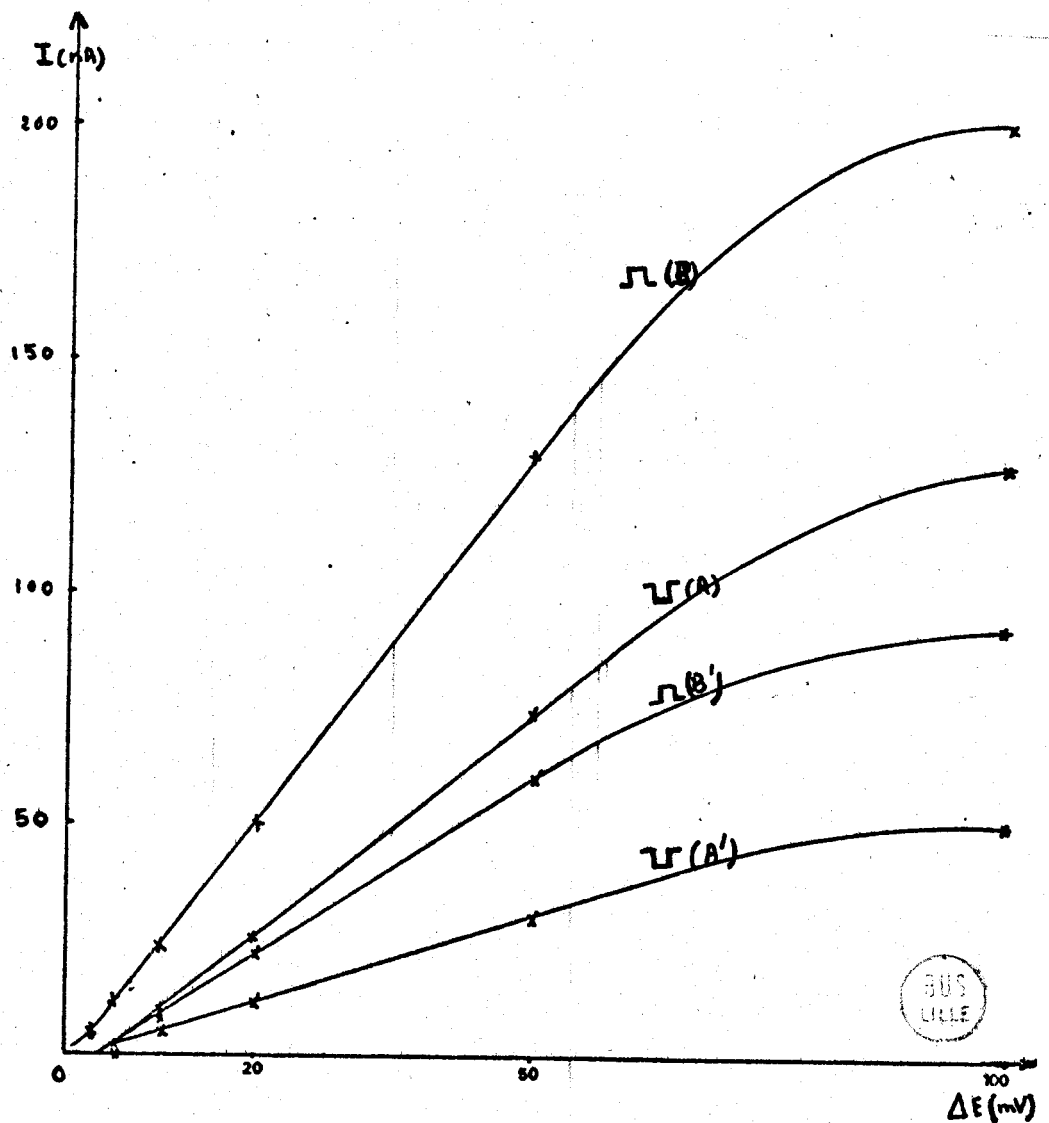
Influence de la nature et amplitude des impulsions sur I_p (nA)

Courbe 5. I

$$I = f(\Delta E)$$

Milieu B: (A, B)

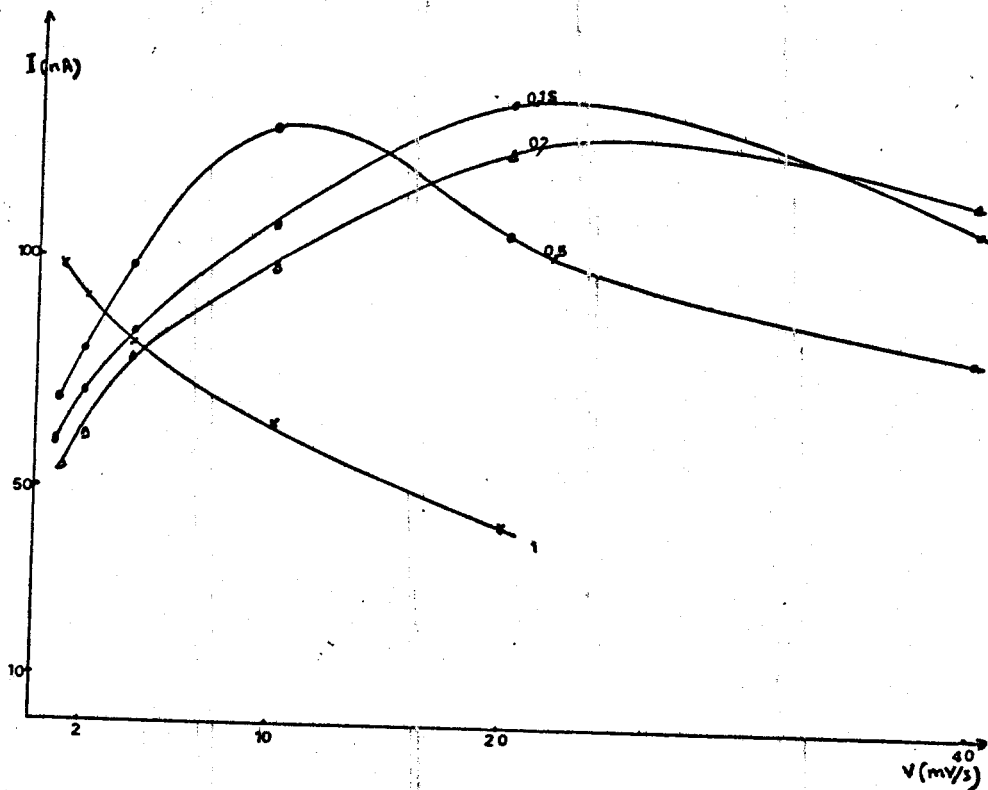
Eau de mer: (A', B')



L'augmentation de l'amplitude des impulsions ΔE entraîne une légère augmentation de la largeur des pics à mi-hauteur. Dans les deux milieux W_p est de 40 mV pour ΔE égale = 100 mV, et de 35 mV pour les valeurs de ΔE inférieures à 50 mV.

3) Période des impulsions et vitesse de balayage des potentiels

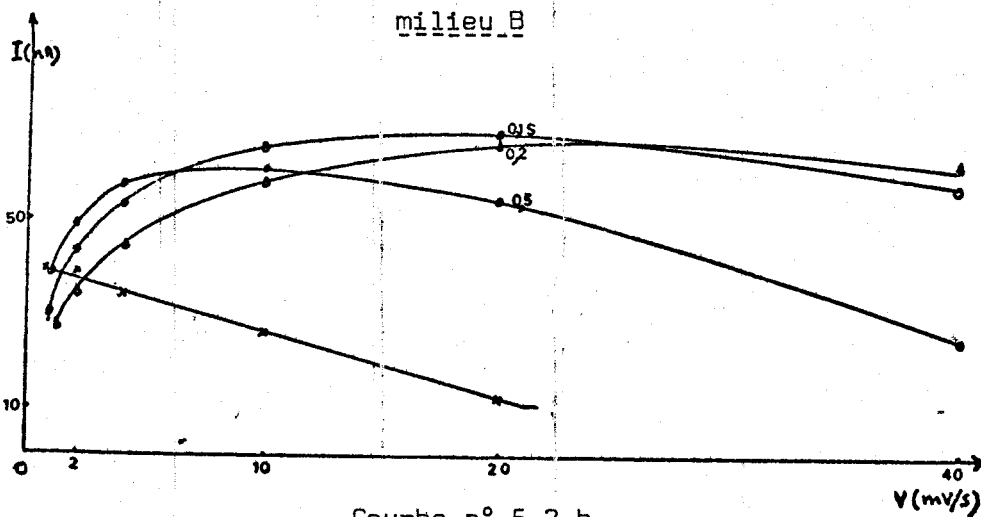
Pour les valeurs de T allant de 0,1 à 1 seconde, les réseaux de courbe $I = f(v)$ sont données sur les courbes 5,2 a et b.



Courbe n° 5.2 a

$I = f(v)$ pour différentes valeurs de T (seconde)

milieu B



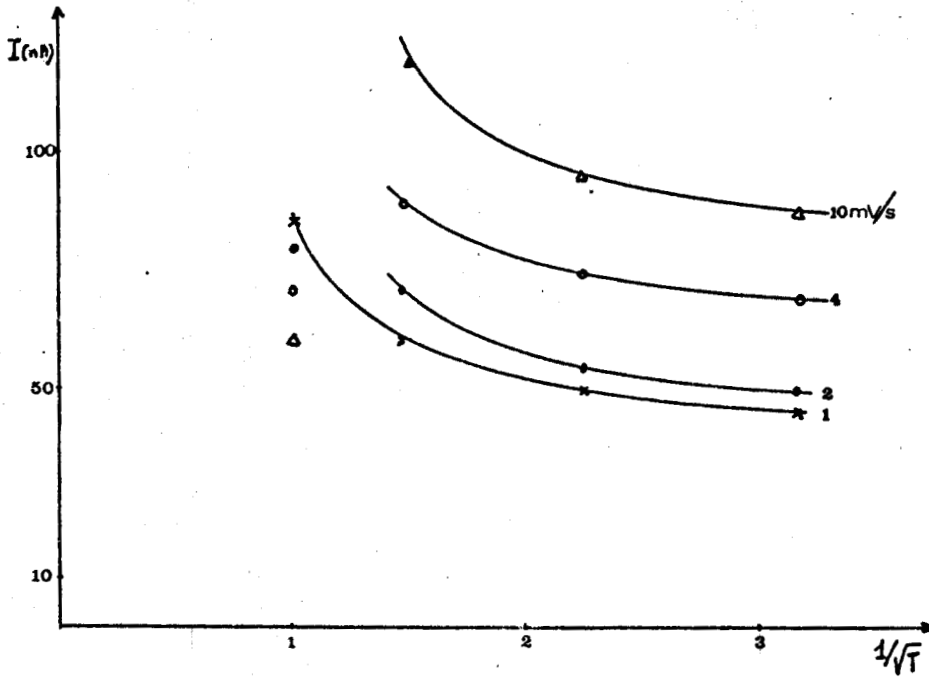
Courbe n° 5.2 b

$I = f(v)$ pour différentes valeurs de T (seconde)

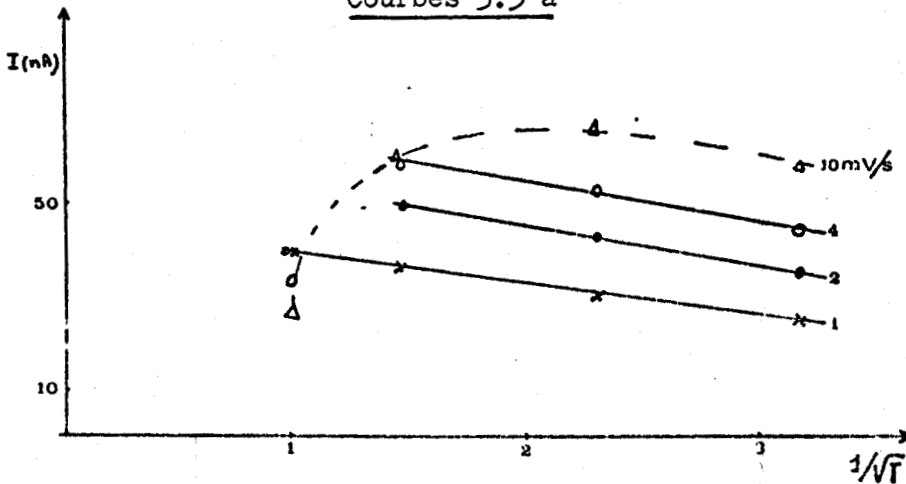
eau de mer

On obtient un maximum pour $I = f(v)$ avec $T = 0,1, 0,2$ et $0,5$ seconde, alors qu'avec $T = 1$ seconde on a une décroissance continue. L'intensité maximale du courant de pic est obtenue pour $v = 20$ mV par seconde et $T = 0,2$ seconde.

Comme pour les autres éléments étudiés auparavant nous avons tracé les réseaux de courbe $I = f(T^{-1/2})$, courbes 5.3 a et b, pour différentes valeurs de la vitesse de balayage des potentiels.



Courbes 5.3 a



Courbes 5.3 b

$I = f(T^{-1/2})$ pour différentes valeurs de v (mV/s)

- a) milieu B
- b) eau de mer

A propos de ces courbes, on notera seulement pour les vitesses 1,2 et 4 mV/s, la relation linéaire $I = kT^{-1/2} + k''$, obtenue dans l'eau de mer et la décroissance avec le milieu B. La valeur moyenne des pentes des droites est égale à 16. L'extrapolation des courbes linéaires donne les valeurs de k'' comprises entre

Sauf dans le cas de la vitesse 1 mV/s, les points expérimentaux relatifs à $T = 1$ s ne se situent pas sur les courbes.

Comparativement aux résultats obtenus avec les éléments Zn, Cd, Pb, Cu, Mn et Bi ; les variations I/\sqrt{T} sont pratiquement analogues à celles observées précédemment : linéaire comme pour Zn, Cd, Pb et Cu mais décroissantes comme pour Mn.

4) Durée de l'électrodéposition.

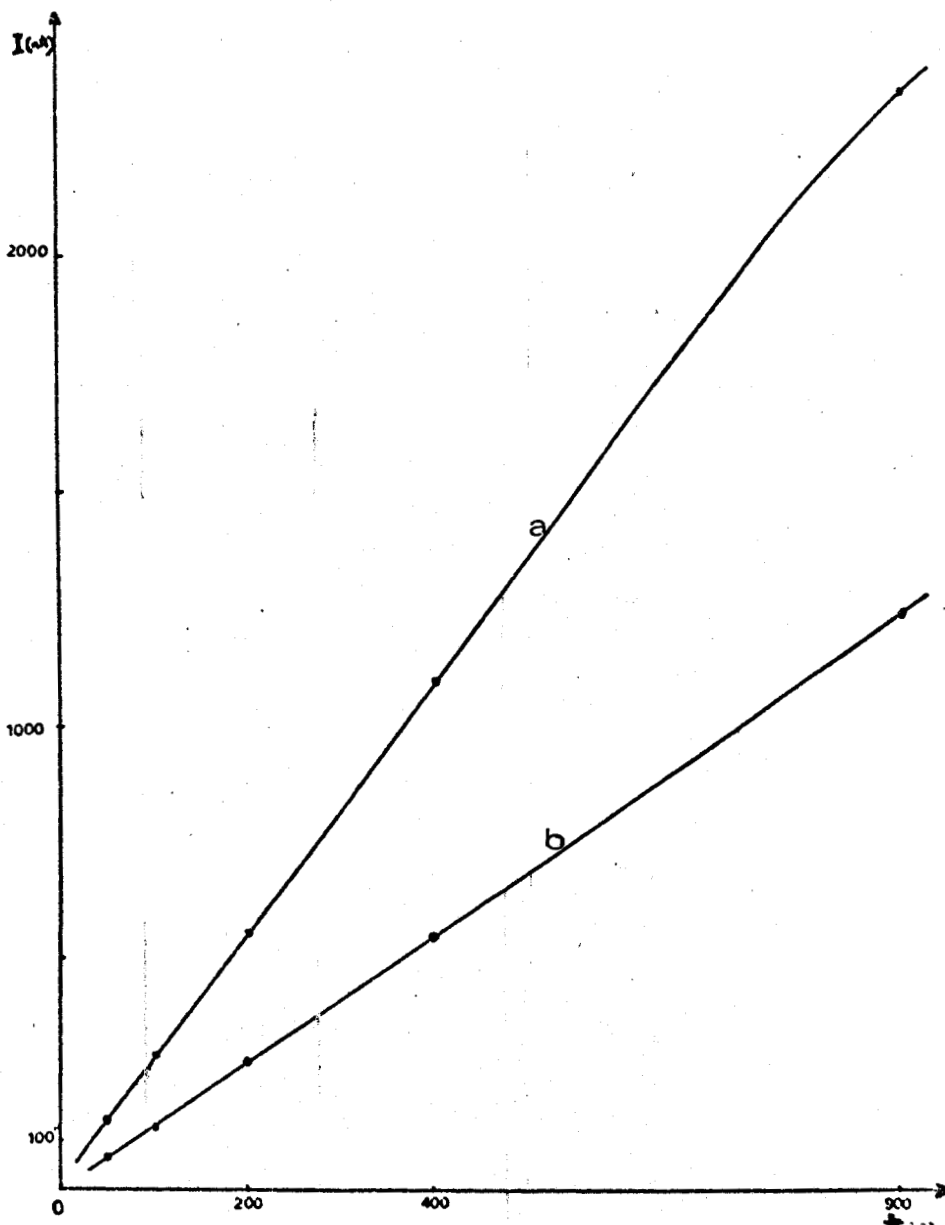
Nous avons effectué des dépôts pour des durées allant jusqu'à 900 secondes. Sur la courbe 5.4 les valeurs des intensités de courant de pic sont reportées en fonction du temps de préélectrolyse, la concentration en sélénium étant de 5 PPb pour chacune des solutions.

Courbe 5.4

$I = f(t)$

a) Milieu B

b) eau de mer



Les courbes représentatives montrent que l'intensité du courant est directement proportionnelles au temps de dépôts dans toute la gamme étudiée pour l'eau de mer, jusqu'à 700 s environ pour le milieu B.

5) Potentiel de l'électrodéposition

Les valeurs des intensités de courant de pic en fonction du potentiel d'électrodéposition sont données dans le tableau 5.9 pour des valeurs allant de 0 à - 0,4 V.

$E_{d.p.}$ (V)	0	-0,1	-0,2	-0,3	-0,4
milieu B	40	150	53	32	15
Eau de mer	20	66	35	25	13

Tableau 5.9

Effet du potentiel de dépôt sur l'intensité de courant de pic.

L'intensité est maximale lorsqu'on effectue l'électrodéposition à - 0,1 V. De plus on observe une légère variation du potentiel de pic (20 mV), vers les potentiels plus négatifs, ce qui améliore l'exploitation des polarogrammes.

Remarque :

Contrairement au cas général de la redissolution anodique où la désoxygénation de la solution est obligatoire, elle est sans effet sur l'intensité du courant de pic et sur l'allure des polarogrammes obtenus pour l'analyse du sélénium par redissolution cathodique. Des essais en effectuant une désoxygénation pour des durées allant jusqu'à 15 mn ont montré que l'intensité reste constante.

Nous avons effectué quelques essais sur l'effet du potentiel de dépôt avec les milieux HClO_4 et HBr .

En milieu perchlorique, on a constaté dans le milieu B, un dédoublement du pic pour le potentiel de dépôt de - 0,2V. Dans les autres cas, le pic est unique. L'apparition du pic dédoublé montre l'existence de deux entités chimiques qui s'oxydent à des potentiels très voisins.

6) Conclusion

Les conditions polarographiques que nous proposons pour le dosage des traces du sélénium sont les suivantes :

- temps de préélectrolyse : 900 secondes,
- potentiel de dépôt : - 0,1 V
- nature et amplitude des impulsions : surimposition ; 100 mV
- période des impulsions : 0,2 seconde
- vitesse de balayage des potentiels : 20 mV/s.

V) PERFORMANCES ANALYTIQUES ET QUALITES DES MESURES.

La détermination des seuils de dosage dans les conditions les plus favorables dans le milieu B et l'eau de mer ont été effectués.

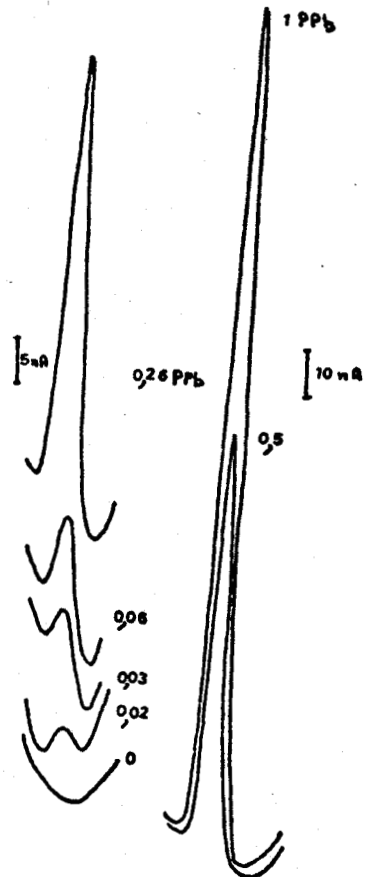
1) Milieu B.

x Le polarogramme 5.2 illustre la dosage par la méthode des ajouts dosés pour la solution B . Les valeurs de I_p , ainsi que les valeurs moyennes \bar{I} pour chaque concentration et pour les trois déterminations, sont données dans le tableau 5.10 et reportées sur la courbe d'étalonnage 5.5 a et 5.6 a.

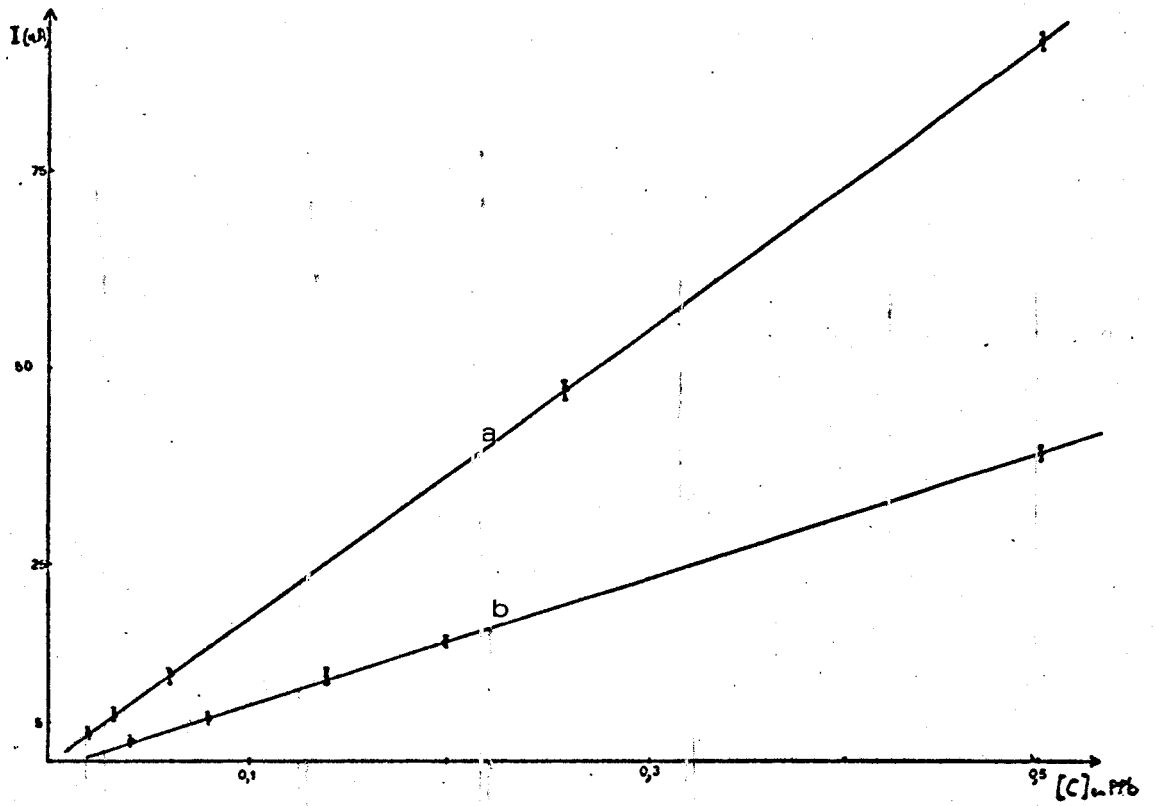
Se (PPb)	1 I_p (nA)	2 I_p (nA)	3 I_p (nA)	\bar{I} (nA)
0,02	3	2,5	2,6	2,7
0,03	7	6	6,5	6,7
0,06	11	12,5	12,5	12
0,26	45,5	47,5	48	47
0,5	89	90,5	90,5	90
1	178	180,5	181,5	180

Tableau 5.10

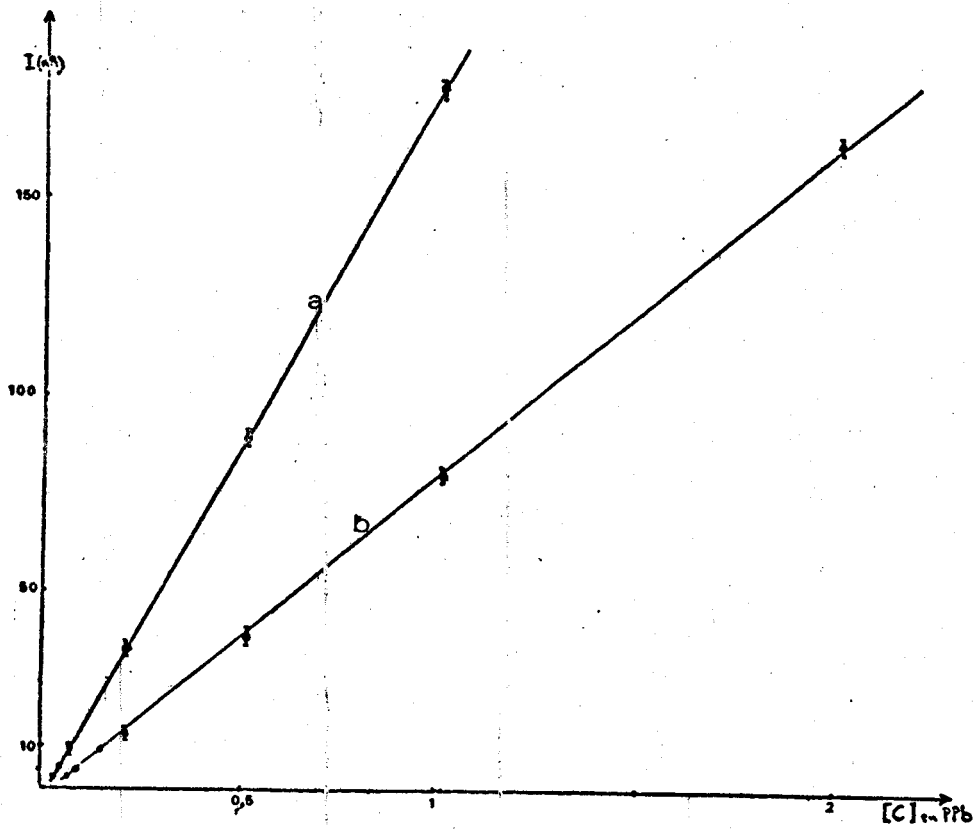
Milieu B $I_p = f([Se])$



Polarogramme n° 5.2



Courbe 5.5 $I=f([Se])$ a) milieu B
b) eau de mer



Courbe 5.6 $I=f([Se])$ a) milieu B
b) eau de mer



La droite d'étalonnage est linéaire sur la gamme de concentration allant jusqu'à 1 PPb. Dans ces conditions, la limite de dosage est de 0,02 PPb calculée à partir des courbes. Elle a été retrouvée expérimentalement. Le coefficient de variance pour les 3 déterminations complètes est de 25 %.

La sensibilité de l'analyse est de 180 nA/PPb.

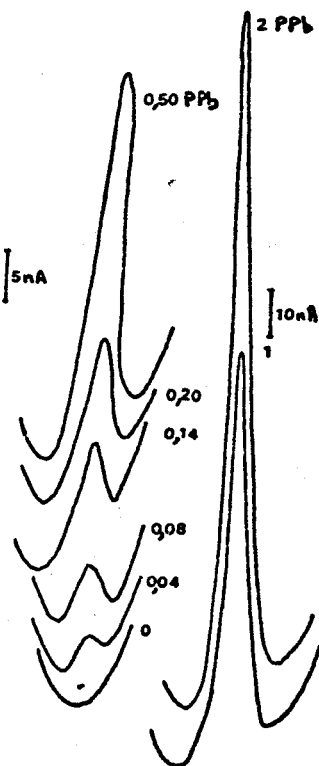
2) Eau de mer

Avec l'eau de mer pH = 1 acidifiée par HCl + 0,1 M/l de RbBr, le polarogramme 5.3 illustre le dosage par la méthode des ajouts connus.

Les valeurs expérimentales de I_p ainsi que \bar{I} pour 3 échantillons sont données dans le tableau 5.11 et reportées sur la courbe d'étalonnage 5.5 b et 5.6 b.

Se (PPb)	1 I_p (nA)	2 I_p (nA)	3 I_p (nA)	\bar{I} (nA)
0,04	3	2,5	2	2,5
0,08	4,5	5	5,5	5
0,14	10	11,5	11,5	11
0,2	15	15,5	16	15,5
0,5	39	37	38	38
1	77,5	81	81,5	80
2	164	167	164	165

Tableau 5.11



Polarogramme n° 5.3

Eau de mer : $I_p = f((Se))$

La droite d'étalonnage est linéaire sur la gamme de concentration allant jusqu'à 2 PPb. La limite de dosage calculée à partir de la courbe et retrouvée expérimentalement dans ces conditions est de 0,04 PPb. Le coefficient de variance est de 33 % pour les 3 déterminations complètes. Pour la concentration 0,5 PPb, valeur qui se rapproche de la teneur moyenne des eaux océaniques, le coefficient de variance est de 10 %.

La sensibilité de l'analyse est de 80 nA/PPb.

L'analyse d'eau de mer prélevée dans la région boulonnaise nous a permis de contrôler la qualité de l'eau. Les mesures effectuées ont donné des valeurs de 0,08 PPb. Des échantillons d'eau de mer en provenance de la région de Calais avait par contre des teneurs inférieures au seuil de dosage.

VI) CONCLUSION

Bien que, pratiquement inexploitée, jusqu'à présent, la redissolution cathodique sur goutte de mercure pendante permet de résoudre le problème de l'analyse du sélénium dans l'eau de mer. Les conditions de travail que nous avons déterminées, la surimposition des impulsions, l'emploi de HCl comme acidifiant à pH = 1 avec un ajout de RbBr 0,1 m/l permet d'obtenir comme seuil de dosage la concentration de 0,04 PPb, soit 10 fois inférieur à la teneur moyenne, ce qui apparaît comme une marge suffisante. La sensibilité de l'analyse est de 80 nA/PPb.

La relation linéaire $I = k T^{-1/2} + k''$ s'applique aussi à la redissolution cathodique et il est important de souligner ce fait. Nous l'avons obtenu dans l'analyse du sélénium pour $v = 1,2,4$ mV/s et T allant jusqu'à 0,5 seconde. La valeur moyenne des pentes k est égale à 16.

L'application des conditions de travail précédentes aux solutions aqueuses a permis d'abaisser le seuil du dosage à 0,02 PPb. Le gain ainsi obtenu est d'un facteur 20 par rapport aux limites habituelles mentionnées dans la littérature. La sensibilité de l'analyse est de 160 nA/PPb. La linéarité de la relation $I = f(T^{-1/2})$ n'est pas vérifiée avec une solution aqueuse.

Mis à part HBr, l'influence du pH sur l'intensité du signal est la même pour l'analyse du sélénium en eau de mer et en solution aqueuse.

RESUME - CONCLUSION

Les études relatives à l'environnement nécessitent comme préalable de bien connaître les particularités des méthodes d'analyse chimique mises en oeuvre. Le thème de travail qui nous a été confié se situe dans ce contexte et concerne plus particulièrement la polarographie impulsionnelle et ses interventions pour l'analyse des eaux marines.

Pour que l'utilisation de la méthode soit pleinement intéressante, il faut à notre avis pouvoir l'appliquer sur un échantillon dont la préparation est aussi simple que possible et dans ce sens, nous avons exclu par principe toute opération d'extraction ou de concentration préliminaire.

Par ailleurs l'intérêt porté à l'analyse des quatre métaux Zn, Cd, Pb, Cu dans les eaux de mer nous a fait entreprendre l'étude du dosage "conjoint", bien que cette façon de procéder ne soit pas fréquemment utilisée malgré le gain de temps évident qu'elle doit apporter. Les premiers essais ont révélé une non-linéarité lors de l'application de la technique des ajouts dosés pouvant entraîner des erreurs importantes dans l'extrapolation pour la détermination des teneurs de la solution. Il nous a fallu tourner cette difficulté. Nous y sommes parvenus en déterminant les conditions qu'il faut rigoureusement respecter.

Les essais étendus par la suite aux éléments Bismuth, Manganèse, Sélénium montrent que leur analyse par polarographie impulsionnelle en redissolution électrochimique est possible dans l'eau de mer sans d'opération de préconcentration ou d'extraction préalable. Ce résultat a été obtenu en repoussant les limites de dosage par quelques améliorations techniques et en travaillant dans les conditions les plus favorables que nous avons déterminées. Dans tous les cas la sensibilité de l'analyse est satisfaisante. Le tableau 6.1 rend compte du détail de ces résultats et constitue en quelque sorte nos conclusions sur la détermination des conditions expérimentales.

	Zn Cd Pb Cu linéarité simultanée	Bi	Mn	Se
type de redissolution	anodique	anodique	anodique	cathodique
électrode	goutte de Hg	film de Hg	goutte de Hg	goutte de Hg
acide	HClO ₄	HCl	HCl et NaOH si nécessaire	HCl
pH	5	1	8	1
électrolyte support (M/l)				RbBr : 0,1
nature et amplitude des impulsions (mV)	surimposition 20	surimposition 50	surimposition 50	surimposition 100
période des impulsions (seconde)	0,5	0,2	2	0,1
vitesse de balayage des potentiels (mV/s)	4	20	1	10
limites de dosage (PPb)	Zn : 0,25 Cd : 0,13 Pb : 0,28 Cu : 0,28	0,04	0,3	0,04
sensibilité (nA/PPb)	Zn : 4 Cd : 7,5 Pb : 3,5 Cu : 3,5	1460	16,16	80
linéarité $I=f(T^{-1/2})$	$0,1 \leq T \leq 1$ $1 \leq v \leq 4$ } Cd, Pb, Cu $0,5 \leq T \leq 1$ $1 \leq v \leq 4$ } Zn	$0,1 \leq T \leq 1$ v=10	$0,1 \leq T \leq 1$ v=1;2 $0,1 \leq T \leq 0,5$ v=4	$0,1 \leq T \leq 0,5$ v=2;4 $0,1 \leq T \leq 1$ v=1

Tableau 6.1

Eau de mer

Le tableau 6.2 rend compte de la même manière des informations recueillies dans les essais complémentaires effectués avec les solutions aqueuses.

Un intérêt particulier a été porté à l'étude de l'influence de la période T des impulsions sur l'intensité du signal obtenu $I = f(T)$ pour laquelle nos résultats en redissolution électrochimique anodique ou cathodique permettent de dégager dans la majeure partie des cas une relation linéaire formulée $I = k T^{-1/2} + k''$. Celle-ci est à rapprocher de la relation $I = f(T) = kT^{-1/2}$ obtenue en polarographie à tension sinusoïdale surimposée valable pour un système réversible. Dans cette dernière équation

$$k = \frac{n_1^2 F^2 S A E C D^{1/2}}{4 R T_0}$$

Nos essais ne nous permettent pas de préciser tous les facteurs intervenant dans k dont nous donnons dans le tableau 6.3 les valeurs déterminées dans nos conditions expérimentales.

		Zn	Cd	Pb	Cu	Bi	Mn	Se
Goutte pendante	Solution aqueuse	/	/	/	/	/	83	-
	Eau de mer	12	20	20	16	/	45	16
Film de Hg	Eau de mer	250	240	240	325	170	/	/

Tableau 6.3

Valeur de k pour divers éléments

On peut faire les quelques remarques suivantes :

- la différence importante relevée entre les valeurs de k en goutte pendante et électrode à film de Hg, toutes les conditions chimiques étant, par ailleurs, équivalentes, laisse penser à l'influence de la diffusion au sein du mercure avec la goutte pendante.

L'ordonnée à l'origine, k'' rend compte de l'influence de la vitesse de balayage des potentiels qui limite aussi le domaine de linéarité vers les vitesses élevées le plus généralement.

	Zn Cd Pb Cu linéarité simultanée	Mn	Se
type de redissolution	anodique	anodique	cathodique
électrode	goutte de Hg	goutte de Hg	goutte de Hg
acide	HNO ₃ : 0,1 M/l H ₂ SO ₄ : 1 M/l	HCl et NaOH si nécessaire	HCl
pH	2 : 0,1 M/l 5 : 1 M/l	8	1
electrolyte support (M/l)	NaCl 0,1 et 1	NaBr 0,01	RbBr 0,1
nature et amplitude des impulsions (mV)	surimposition 20	surimposition 100	surimposition 100
période des impulsions(seconde)	0,5	2	0,1
vitesse de balayage des potentiels(mV/s)	4	1	10
limites de dosage (PPb)	0,1M/1NaCl Zn:0,20 Cd:0,08 Pb:0,17 Cu:0,15 1M/1 NaCl Zn:0,25 Cd:0,10 Pb:0,17 Cu:0,20	0,02	0,02
sensibilité (nA/PPb)	0,1M/1NaCl Zn:5 Cd:11,5 Pb:5,7 Cu:6,5 1M/1 NaCl Zn:4 Cd:10 Pb:5,7 Cu:5	43,8	80
linéarité $I=f(T^{-1/2})$		0,1 ≤ T ≤ 1 v=1;2 0,5 ≤ T ≤ 1 v=4;10	non vérifiée

Tableau 6.2

Eau bidistillée



BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. CULKIN et E.D. GOLDBERG 1966, In chemical Océanography, by Riley J.P., G. SKIRROW Academic Press T.1 P. 121-196 (1965)
- (2) Introduction à l'océanographie, Alexandre IVANOFF, T.2 P. 160 (1972)
- (3) GEOCHEMICAL TABLE H.J. LANGE, H. ROSLER P. 241-242 (1972)
- (4) D.W. HOOD Chemical océanography. Ann. Rev. 1 P.129-155 (1963)
- (5) K. KALLU Dtsch Hydrog. Z. 6. (1953)
- (6) Réseau National d'observation de la qualité du Milieu Marin, CNEOX recueil campagne (1976-1977)
- (7) Enquête nationale sur l'état sanitaire des zones marines côtières C.E.R.B.D.M. (1976-1977)
- (8) J. HEYROVSKY, J. KUTA Principles of polarography. Academic Press (1966)
- (9) D. CROW "Polarography of metal complex". Academic Press (1969)
- (10) R. POINTEAU, J. BONASTRE "Eléments de polarographie" Edition Masson (1970)
- (11) I. SHAIN treatise on Analytical Chemistry Part I. Vol. 4, P. 2533 (1963)
- (12) I. SHAIN, I. LEWINSON Anal. Ch. 33, 187 (1961)
- (13) L.N. VASILEVA, E.N. VINOGRADOVA Zavodsk. Lab. 27, 1079 (1961)
- (14) W.T. de WRIES, E. VAN DALEN J; Electroanal. Chem. 8, 366 (1964)
- (15) E. BARENDRECHT Stripping voltametry in électroanalytical Chemistry Vol.2 P. 53 (1967)
- (16) B. BEYER, H.H. BAUER Alternating Current Polarographie and Tensammetry Interscience (1963)
- (17) Note de laboratoire Tausssel n° 744
- (18) P. VALENTA, L. MART, H. RUTZEL J. Electroanal. Chem. 82 P. 327-343 (1977)
- (19) J.L. CHARLOU Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin. Manuel des méthodes de prélèvement et d'analyse 1976.
- (20) G. DUYEKAERTS, G. GILLAIN Essays Anal. Chem. P. 417-433 (1977)
- (21) NUREMBERG Electrochimica 22 P; 935-949 (1977)

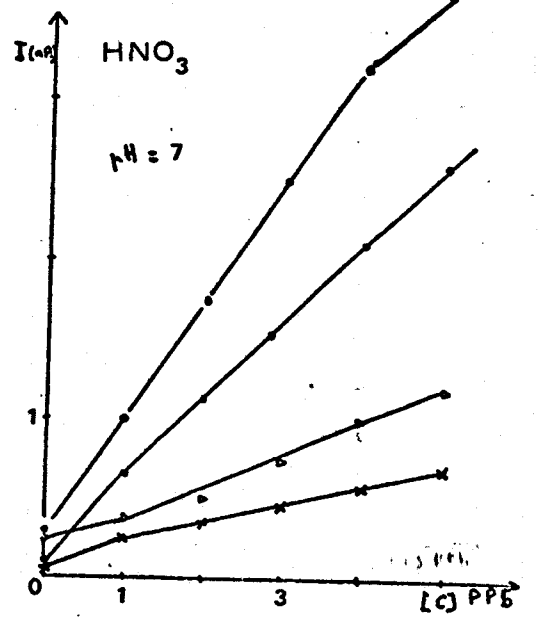
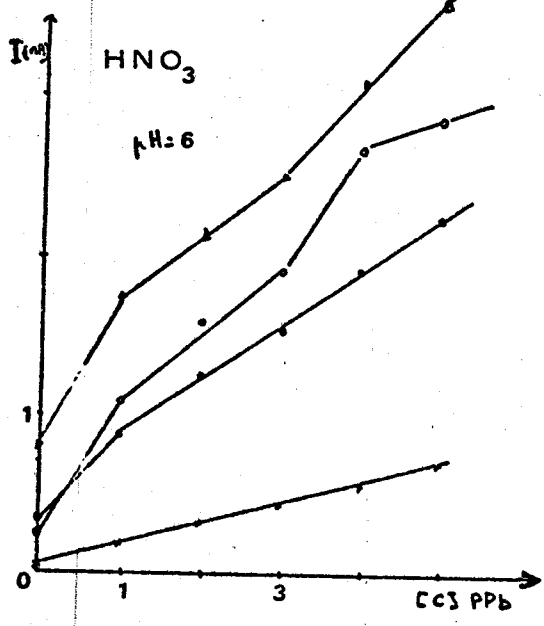
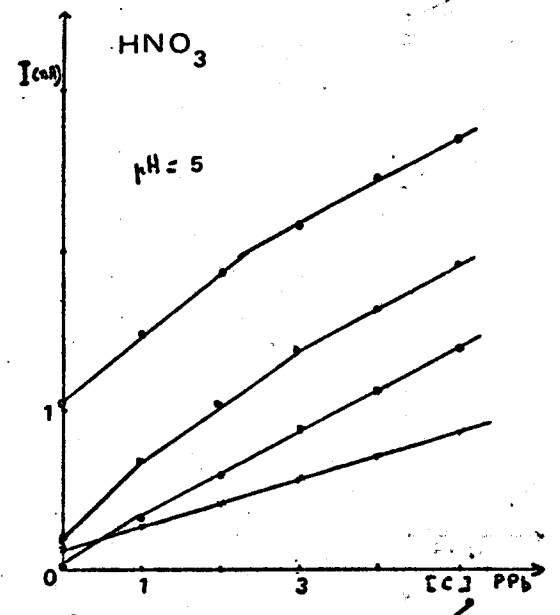
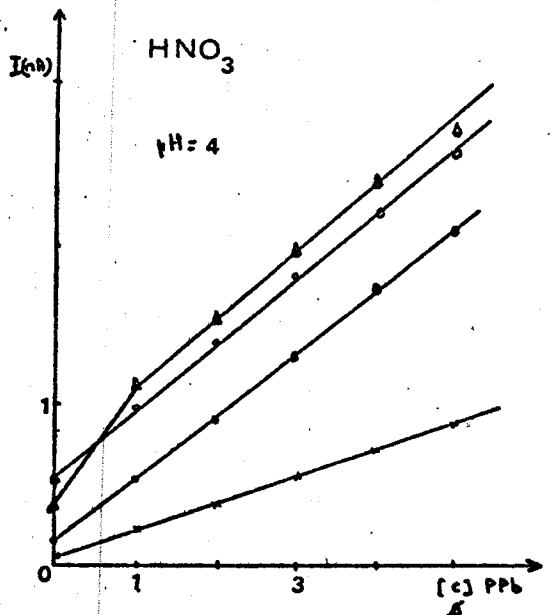
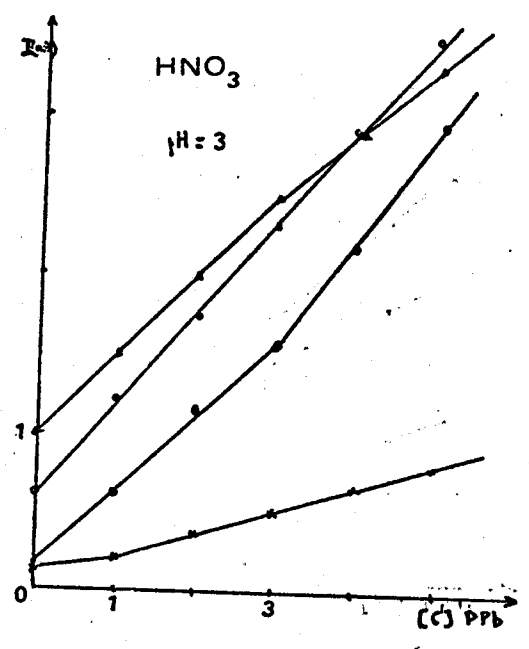
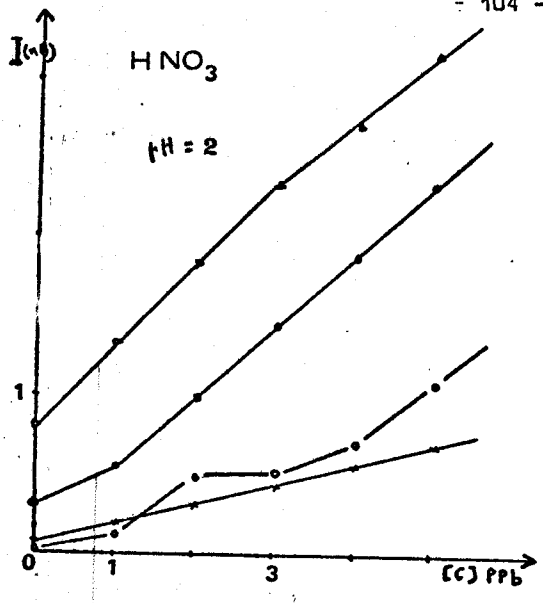
- (22) ABDULLAH Anal. Chim. Acta 84 . 2. P. 307-317 (1976)
- (23) F. COMBON Rev. Int. Océanogr. Med. 48 P. 73-76 (1977)
- (24) HUYING NGOC LANG Thèse NICE (1973)
- (25) A. DEVILLIERS Thèse DIJON (1970)
- (26) LUND. ONSHUS Anal. Chim. Acta 86 . 1, P. 109- 122 (1976)
- (27) F. VIDRA, K. STULIK, E. JULAKOVA Electrochemical stripping analysis (1976)
- (28) A.I. KAMENEU, E.N. VINOGRADOVA Zh. Analit. Khim 21 . 320 (1966)
- (29) THOMAS R. GILBERT, DAVID N. HUME Anal. Chim. Acta 65 2 P. 451-459 (1973)
- (30) T.M. FLORENCE J;Electroanal. Chem. 49 255 (1974)
- (31) J.E. PORTMAN, J.P. RILEY Anal. Chim. Acta 34. 201 (1966)
- (32) A.R. BROOKS Analyse 85 745 (1960)
- (33) F.VON STURM, M. RESSEL Z. Anal. Chem. 186. 63 (1962)
- (34) J.E. KRASNOVA, A.J. ZEBREVA Zn. Fiz, Khim 38 1675 (1964)
- (35) D. MOUNIER, E. MARTIN, W. HAERDI Anal. Chim. Acta. 34 346 (1966)
- (36) HANDBOOK of Chemistry and Physies. 50th edition 1969-1970.
- (37) ROBERSTON, David EDWARD Nucl. Sci. Abst. 27 (2) 2309 (1973)
- (38) GÜEGUENIAT P., R. GANDON Meas. Delect. Control Environ. Pollut. Proc. Int. Symp. 369 - 82 . (1976)
- (39) S. LEWINSON Thesis University Wisconsin (1964)
- (40) F. VAJDA Acta chim. Acad. Sci. Hung. 63 257 (1970)

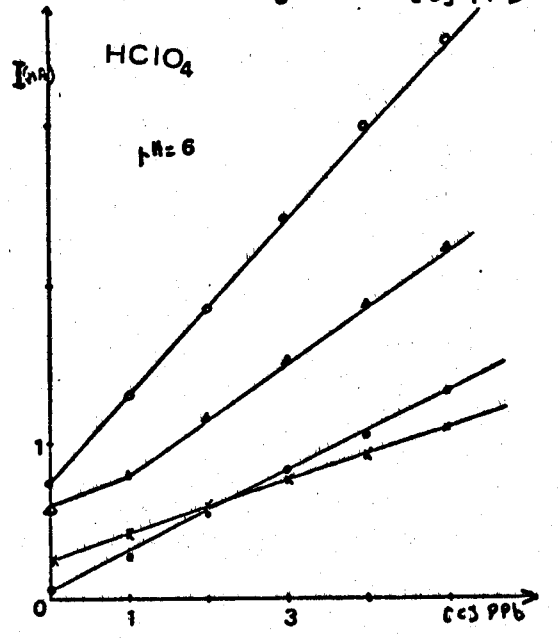
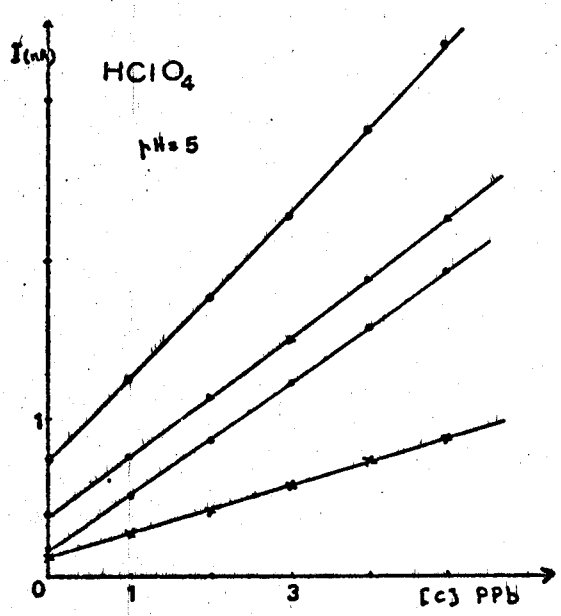
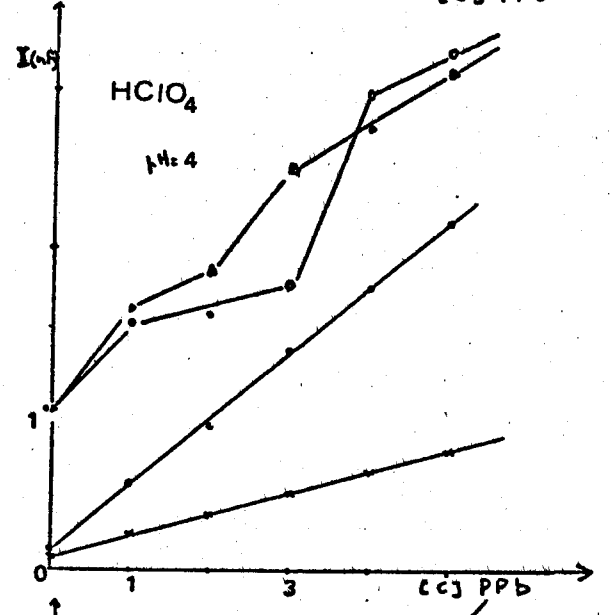
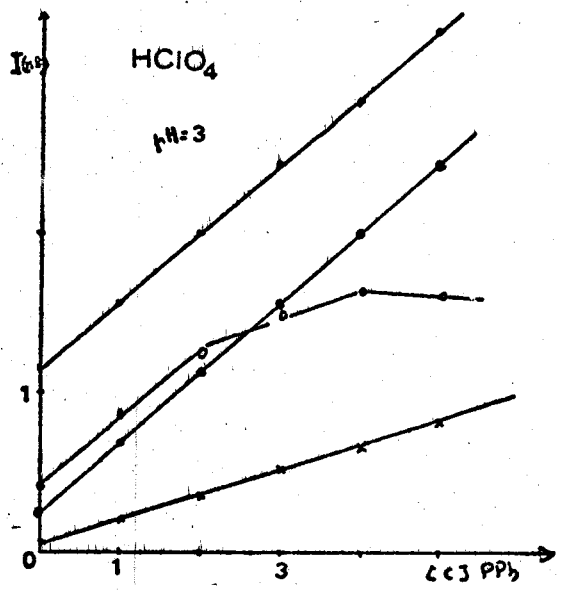
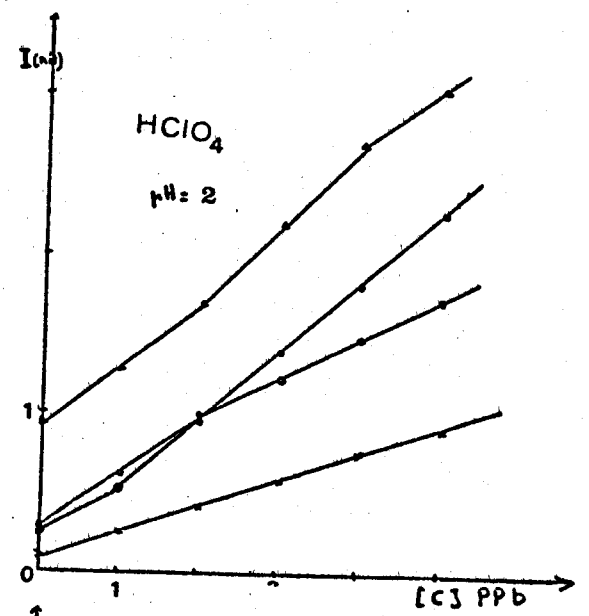
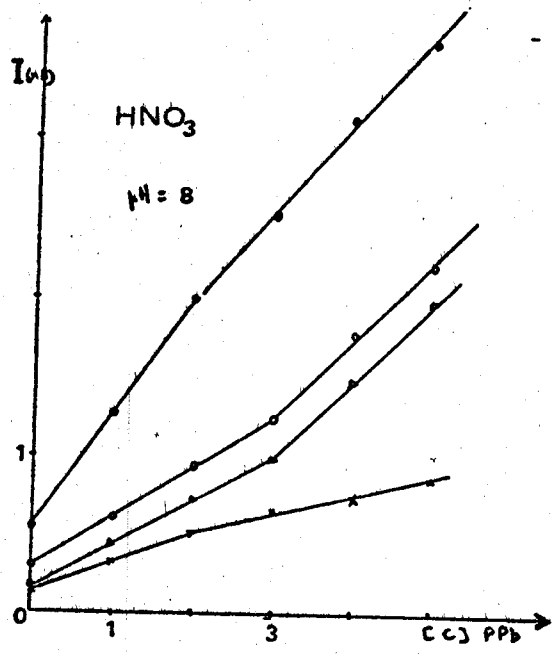
A N N E X E

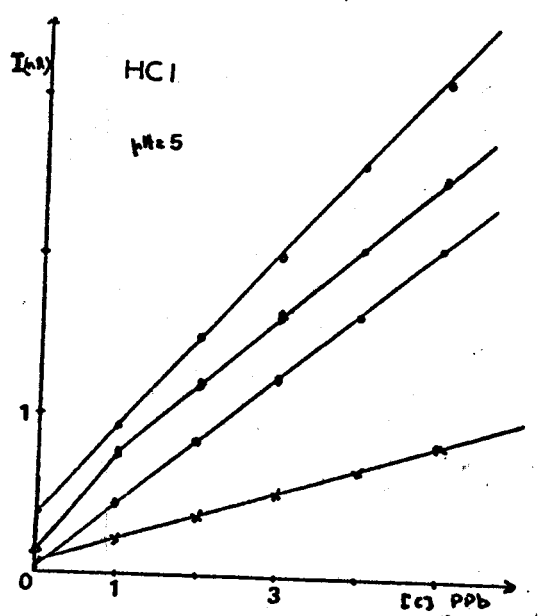
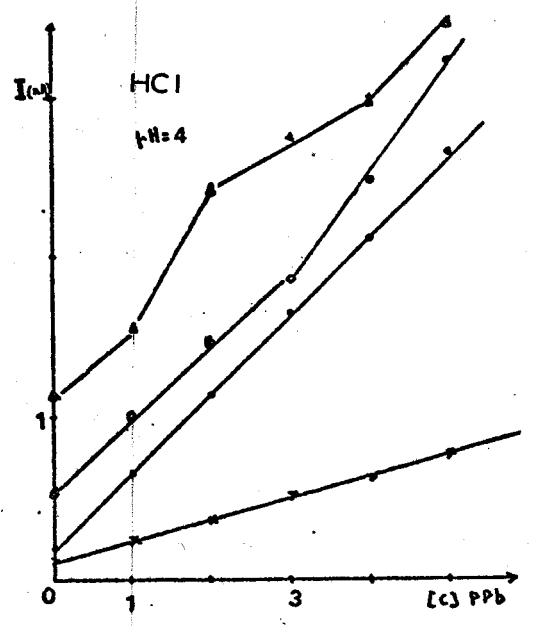
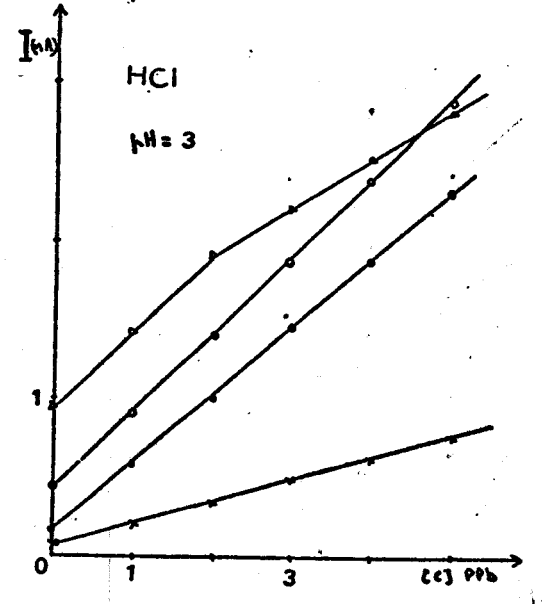
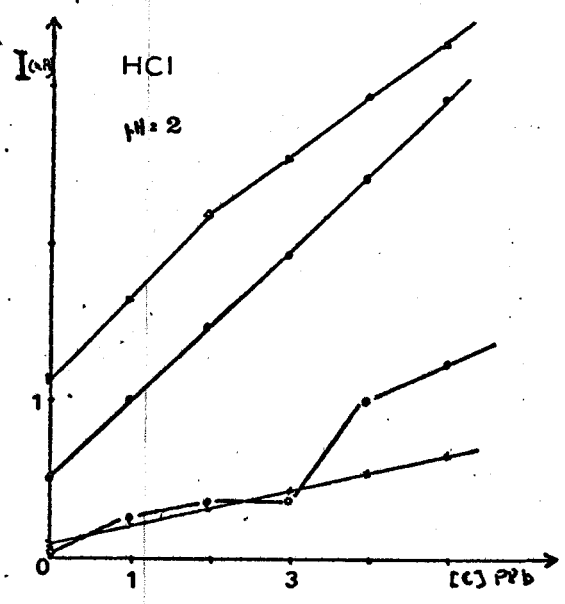
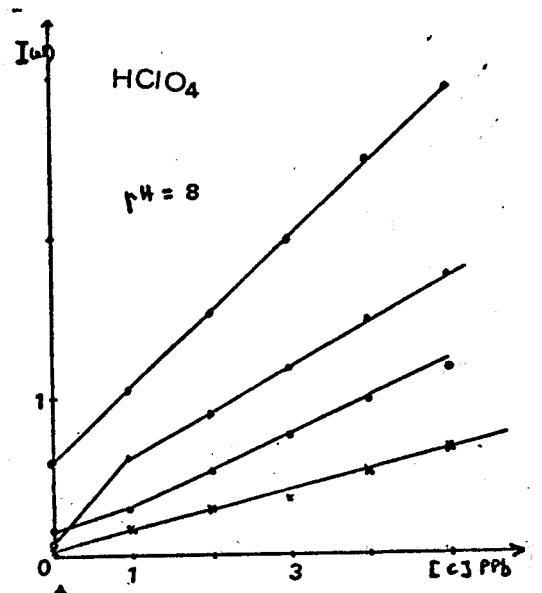
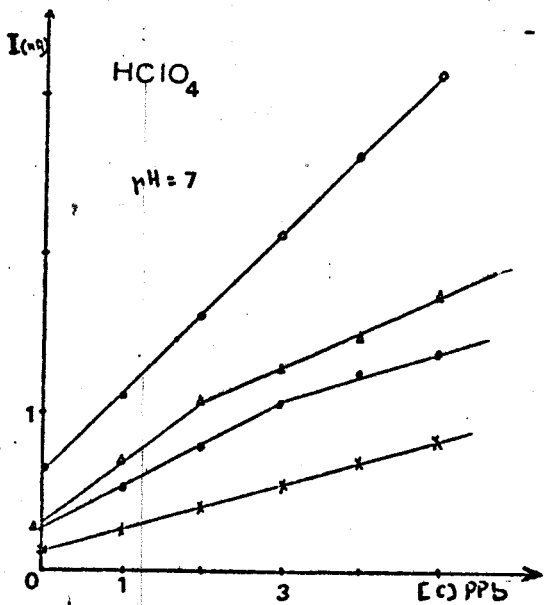
Lecture des courbes données en Annexe illustrant les réponses aux ajouts dosés dans l'analyse conjointe des quatre métaux: Zn, Cd, Pb, Cu .

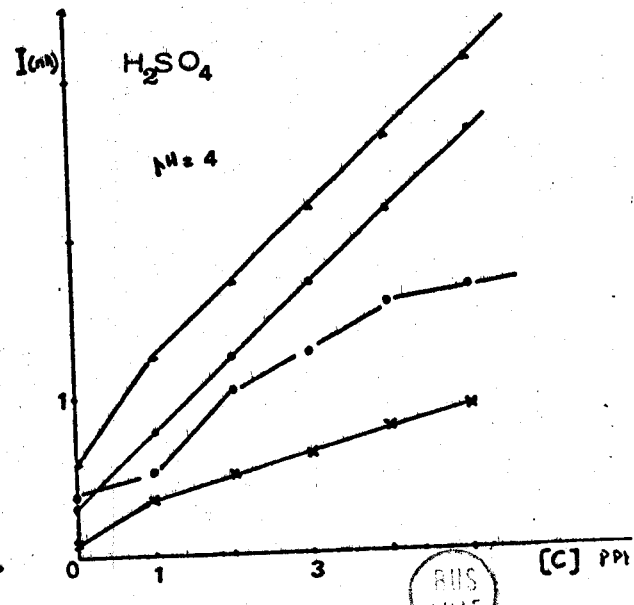
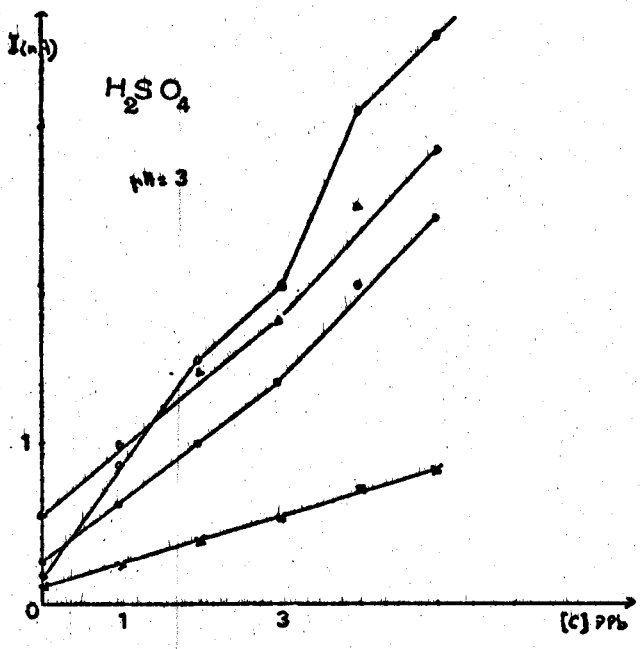
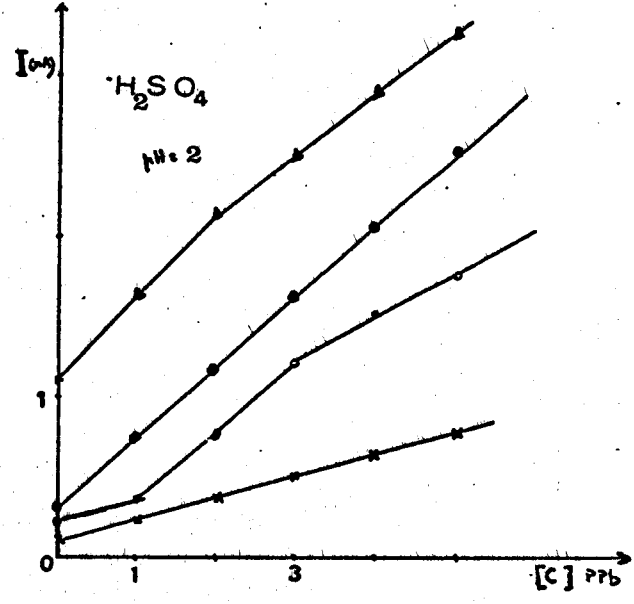
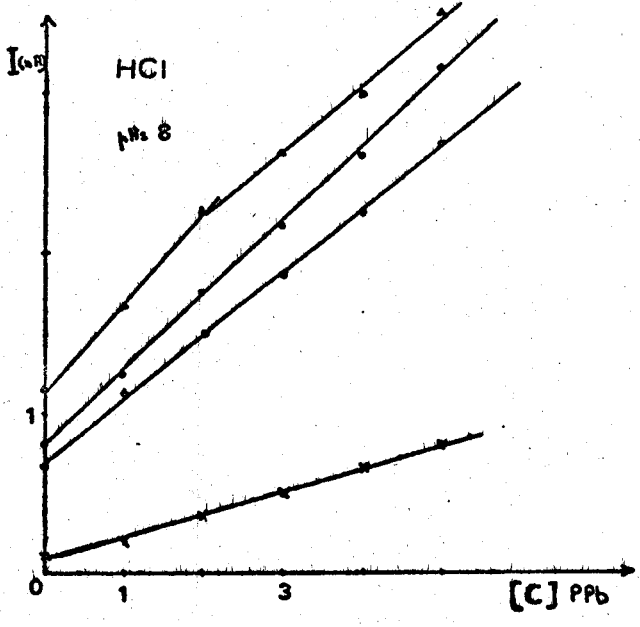
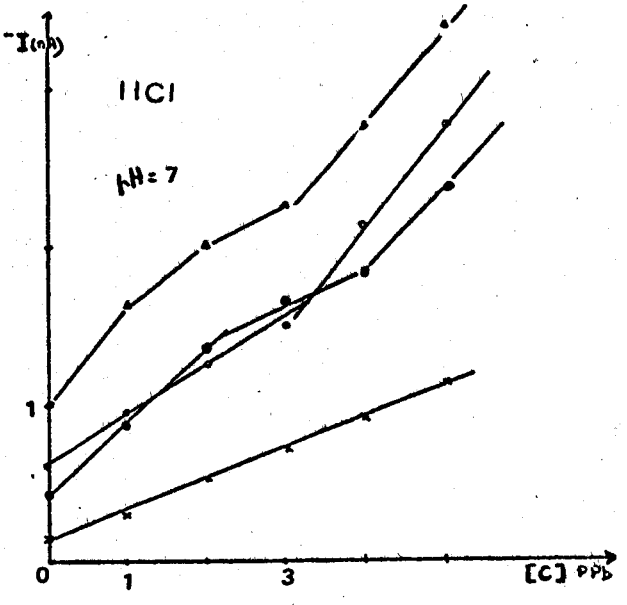
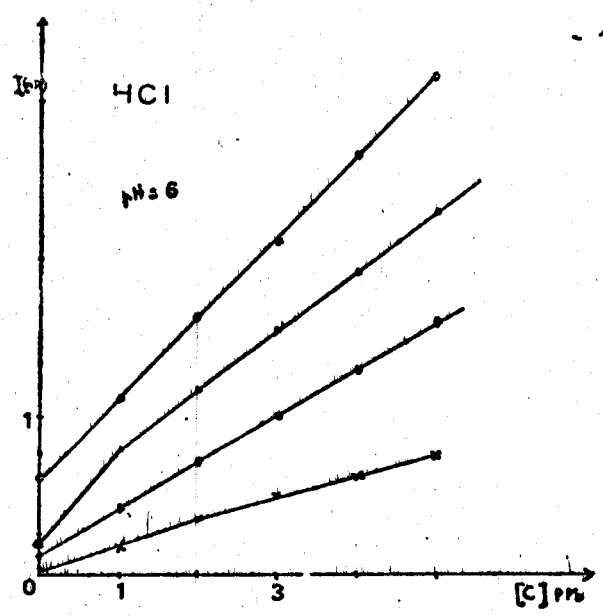
Métal	Zn	Cd	Pb	Cu
Symboles	o	x	●	Δ
Abscisse, concentration (PPb) I unité=	X 25	X 0,4	X 4	X4
Ordonnée, I (nA) I unité=	X200	XI5	X45	X45

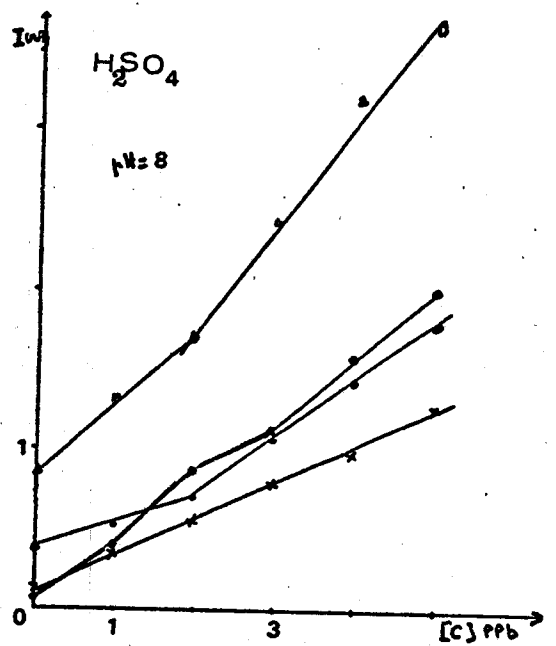
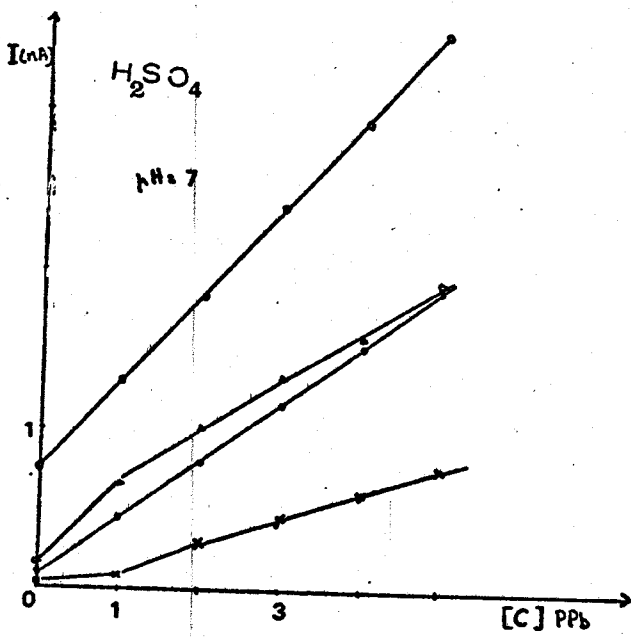
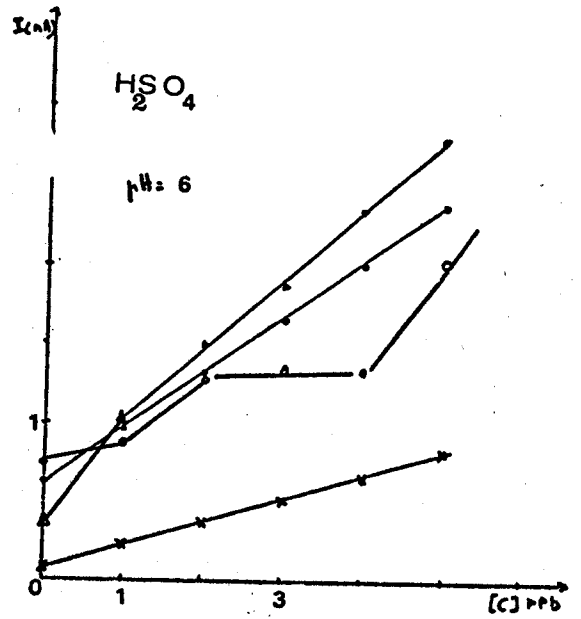
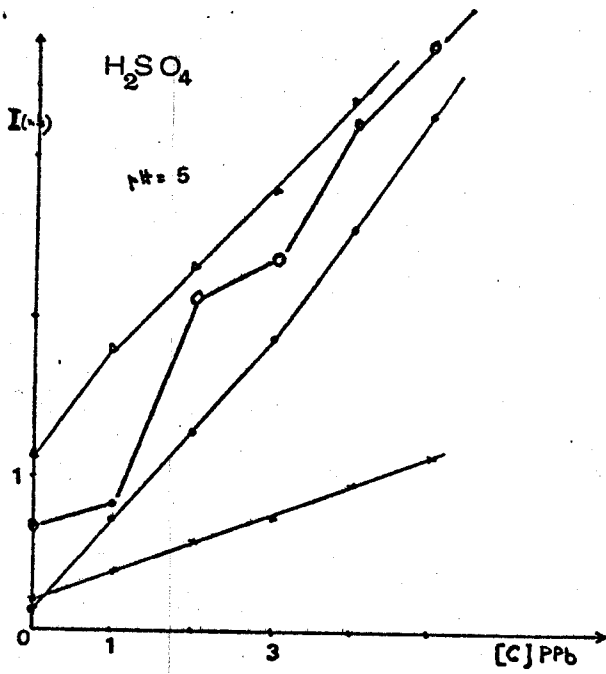
Les conditions de milieu (nature de l'acide et pH de travail) sont indiquées sur chaque courbe.











pH	2	3	4	5	6	7	8
Zn	40 - 115	N L	N L	L	L	40 - 90	40 - 65
Cd	L	L	L	0,6 - 2,2	0,6 - 2,2	L	L
Pb	L	10 - 22	0 - 10	10 - 13	10 - 22	10 - 22	10 - 22
Cu	L	0 - 13	L	N L	N L	L	L

pH	2	3	4	5	6	7	8
Zn	0 - 90	N L	40 - 140	40 - 140	0 - 115	40 - 90	0 - 65
Cd	0 - 1,4	L	N L	N L	N L	L	0 - 1,4
Pb	0 - 14	L	0 - 10	14 - 22	N L	6 - 22	L
Cu	0 - 14	0 - 10	0 - 10	6 - 22	6 - 22	6 - 14	10 - 22

pH	2	3	4	5	6	7	8
Zn	L	40 - 140	L	L	0 - 115	40 - 90	40 - 115
Cd	0 - 1,3	N L	L	L	L	L	L
Pb	L	6 - 14	0 - 14	L	L	L	6 - 22
Cu	0 - 14	6 - 14	L	L	L	10 - 22	6 - 13

Tableau 6.4



Gamme de linéarité ,pour différente concentration en NaCl et différente valeur de pH



pH	2	3	4	5	6	7	8
Zn	L	N L	0 - 90	L	40 - 90	0 - 65	40 - 90
Cd	L	L	L	0 - 1	L	L	L
Pb	L	L	L	L	0 - 10	L	L
Cu	L	0 - 14	L	6 - 14	6 - 22	10 - 22	10 - 22

pH	2	3	4	5	6	7	8
Zn	40 - 140	L	0 - 115	L	L	N L	40 - 90
Cd	0 - 2,2	0 - 1,4	L	0 - 1	N L	L	0,6 - 2,2
Pb	N L	0 - 14	10 - 22	0 - 14	0 - 10	6 - 13	L
Cu	0 - 14	L	10 - 22	L	6 - 22	6 - 22	N L

pH	2	3	4	5	6	7	8
Zn	0 - 65	0 - 65	0 - 90	0 - 90	0 - 90	N L	40 - 90
Cd	0 - 1	N L	N L	L	N L	L	0,6 - 2,2
Pb	N L	0 - 14	0 - 14	N L	0 - 14	6 - 14	L
Cu	N L	0 - 14	L	N L	0 - 14	6 - 22	N L

Tableau 6.3



Gamme de linéarité ,pour différente concentration en NaCl et différente valeur de pH



pH	2	3	4	5	6	7	8
Zn	N L	N L	N L	0 - 65	40 - 115	65 - 115	0 - 90
Cd	N L	L	0 - 1,3	0 - 1,2	L	N L	0 - 1
Pb	0 - 14	L	0 - 14	0 - 13	0 - 10	10 - 22	0 - 14
Cu	0 - 14	0 - 10	N L	0 - 13	N L	N L	N L

pH	2	3	4	5	6	7	8
Zn	0 - 90	0 - 115	L	L	L	0 - 90	0 - 115
Cd	0 - 1,4	0 - 1	L	1 - 2,2	0,6 - 2,2	L	L
Pb	L	6 - 22	0 - 10	0 - 14	0 - 13	6 - 13	6 - 22
Cu	L	N L	6 - 13	6 - 22	L	6 - 22	0 - 10

pH	2	3	4	5	6	7	8
Zn	0 - 65	L	0 - 90	0 - 65	0 - 115	L	0 - 90
Cd	N L	L	L	N L	0 - 1,4	L	0 - 1
Pb	L	L	N L	L	10 - 22	0 - 14	0 - 10
Cu	L	10 - 22	N L	L	N L	0 - 14	0 - 14

Tableau 6.2

Gamme de linéarité ,pour différente concentration en NaCl et différente valeur de pH

HCl



pH \	2	3	4	5	6	7	8
Zn	40 - 115	N L	0 - 90	65 - 140	L	40 - 90	0 - 90
Cd	0,6 - 2,2	L	N L	N L	L	0,6 - 1,4	0,6 - 1,4
Pb	L	10 - 22	L	10 - 22	6 - 13	6 - 13	N L
Cu	L	10 - 22	L	N L	L	L	N L

pH \	2	3	4	5	6	7	8
Zn	0 - 90	N L	40 - 140	L	0 - 90	L	N L
Cd	L	N L	N L	N L	L	N L	0,3 - 2,2
Pb	L	0 - 10	L	10 - 22	L	L	3 - 22
Cu	6 - 22	0 - 10	N L	10 - 22	N L	N L	N L

pH \	2	3	4	5	6	7	8
Zn	0 - 90	N L	40 - 90	40 - 140	65 - 140	0 - 115	N L
Cd	0 - 1,4	L	L	0,6 - 1,4	L	0 - 1,4	1 - 2,2
Pb	L	0 - 10	L	N L	N L	0 - 14	0 - 14
Cu	0 - 14	L	L	L	N L	0 - 14	N L

Tableau 6.I

Gamme de linéarité, pour différente concentration en NaCl et différente valeur de pH

HClO₄



nombre d'éléments	NaCl M/l	Acide	pH	élément
3 éléments	0,1	HClO ₄	6	Zn , Cd , Cu
	I	"	4	Cd ,Pb , Cu
	0,1	HNO ₃	4	Cd ,Pb , Cu
	I	HCl	3	Zn ,Cd , Pb
	0,1	H ₂ SO ₄	2	Cd , Pb , Cu
	I	"	4	Zn , Cd ,Cu
	I	"	6	Cd ,Pb ,Cu
2 éléments	0,1	HClO ₄	2	Pb , Cu
	"	"	4	Pb , Cu
	0,5	"	2	Cd , Pb
	"	"	6	Cd , Pb
	"	"	3	Zn ,Pb
	I	"	3	Cd , Cu
	0,1	HNO ₃	3	Cd ,Pb
	"	"	5	Zn ,Pb
	"	"	7	Cd , Pb
	"	"	8	Cd ,Pb
	0,5	"	3	Zn , Cu
	"	"	5	Zn ,Cu
	0,1	HCl	3	Cd ,Pb
	0,5	"	2	Pb , Cu
	"	"	4	Zn , Cd
	"	"	6	Zn , Cu
	I	"	2	Pb , Cu
	"	"	5	Pb , Cu
	"	"	7	Zn , Cd
	0,1	H ₂ SO ₄	4	Cd , Cu
"	"	7	Cd , Cu	
"	"	8	Cd , Cu	
0,5	"	3	Cd , Pb	
I	"	2	Zn , Pb	
"	"	7	Cd , Pb	



Tableau 6. 5

Conditions d'analyse pour le dosage de 2 et 3 éléments(eau bidistillée)