

éléments dont les métaux précieux) est particulièrement appréciée dans le domaine de l'électronique. C'est ainsi que nous pouvons désormais donner des bilans chimiques complets (céramique et métallisations internes) de composants aussi minuscules qu'une tête d'épingle !

### Produits pétroliers

L'analyse des produits pétroliers est de plus en plus fréquente dans notre laboratoire, notamment l'analyse des huiles usées : c'est le type même de l'analyse diagnostique qui permet de suivre l'usure d'un moteur et d'en contrôler les effets.

L'ICP s'impose comme une méthode idéale pour l'analyse élémentaire de ces types de produits. L'instrument acceptant aussi bien les milieux organiques que les milieux aqueux, toute minéralisation est rendue inutile. Une simple dilution de l'échantillon suffit. Nous ne voyons pas actuellement de système capable d'effectuer dans d'aussi bonnes conditions de rapidité, de précision et de reproductibilité, de telles analyses.

### Environnement : analyse des eaux

La multiplication des sources polluantes devient chaque jour plus préoccupante. L'air, l'eau, les végétaux, l'organisme des êtres vivants finissent par s'imprégner de substances les plus diverses dont certaines sont connues pour leur haute toxicité. Ces phénomènes communément répandus nous frappent par leur gravité et nous prouvent que la nature n'est pas un bilan inépuisable, d'où l'intérêt des analyses.

Là encore, l'ICP trouve un terrain favorable pour mettre en évidence ses qualités, surtout si les recherches s'effectuent sur des eaux. La préparation de l'échantillon est alors simple voire même inexistante. Seule l'absorption atomique sans flamme et la polarographie peuvent rivaliser avec l'ICP au niveau des limites de détection. En revanche, ces dernières méthodes n'offrent pas les avantages de l'analyse simultanée. Cette commodité de la spectrométrie ICP est totalement exploitée dans notre laboratoire pour analyser les eaux résiduaires. Nous avons en effet conçu un

programme analytique d'une vingtaine d'éléments parmi les plus significatifs (Pb, Hg, Se, As, etc.). Ce programme favorise incontestablement la formulation des demandes d'analyses et permet en outre d'obtenir d'emblée des renseignements très précis sur la composition élémentaire des effluents.

### Autres applications

Plus rares que celles que nous venons d'exposer, les applications de l'ICP à l'analyse des produits pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires, biologiques méritent d'être signalées. Nous avons expérimenté, avec succès, cette méthode pour doser les oligoéléments et les impuretés dans plusieurs de ces produits. Nous pensons plus particulièrement aux problèmes posés par l'exportation de certains d'entre-eux (vins, jus de fruits...) pour lesquels la législation oblige à des contrôles sans cesse croissants. Dans ce cas, les déterminations séquentielles sont difficilement envisageables, ne serait-ce que pour leur coût et les délais imposés. La spectrométrie ICP supprime ces contraintes dans de nombreux cas.

### Conclusion

Tous ces exemples montrent clairement pourquoi nous avons choisi d'articuler notre structure technologique autour de cet ensemble analytique. Notre laboratoire ne se limite certes pas à cette seule méthode instrumentale. L'absorption atomique, la polarographie, la potentiométrie, la spectrophotométrie UV-Vis et IR y tiennent une place de choix et complètent fort bien la spectrométrie ICP. On peut même ajouter que l'ICP valorise ces méthodes puisqu'elle permet de les mettre en œuvre plus judicieusement, au meilleur de leurs performances respectives. En définitive, l'ICP, qui permet la détermination quantitative de presque tous les éléments d'un même échantillon quel qu'il soit, s'impose comme une méthode propre à séduire l'analyste le plus exigeant. Cette nouvelle technique répond donc parfaitement aux besoins de FILAB. Pour avoir largement contribué au succès naissant de notre entreprise, elle mérite bien, juste retour des choses, que nous la fassions mieux connaître et apprécier.

## Progrès dans le dosage de l'eau par coulométrie

par J. Bizot, M. Bolesse et J. F. Bèze

(Rhône-Poulenc Industries, Centre de recherches Nicolas Grillet, Laboratoires de recherches analytiques, 13, quai Jules Guesde, 94400 Vitry-sur-Seine.)

### 1. Introduction

Le dosage de l'eau répond à un besoin très général : conduite des fabrications, contrôle de la qualité, appui aux recherches les plus variées et aux autres méthodes d'analyse. Par exemple, on sait que la chromatographie liquide par adsorption implique un contrôle rigoureux de la teneur en eau des solvants afin de préparer des mélanges isohydriques (1).

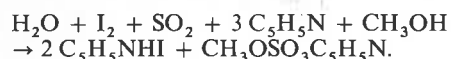
Dès 1968, Prolabo avait bien compris l'intérêt de la technique coulométrique pour le dosage de l'eau en présentant un appareil de titrage comprenant un coulomètre CONSTANT associé à un détecteur TITRAVIT et 3 types de cellule selon la nature de l'échantillon (2).

Le nouvel appareil proposé depuis 2 ans et dénommé HYDROMAT, tel que nous le présentons ci-contre, constitue une version améliorée de ce premier ensemble et de l'AUTOMATE qui, prit sa suite. Il bénéficie des progrès techniques réalisés dans de nombreux domaines. Il est compact, simple à manipuler et fiable. Il permet, grâce à son excellente sensibilité, d'opérer, si besoin est, sur une prise d'essai relativement faible.



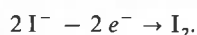
## 2. Rappel du principe du dosage coulométrique de l'eau

La réaction classique de Karl Fischer, expliquée en 1948 par Mitchell (3), est globalement la suivante :



On sait que, selon la méthode habituelle, le dosage consiste à dissoudre l'échantillon dans un solvant convenable, en général le méthanol, et à couler une solution titrée d'iode, contenant de la pyridine et de l'anhydride sulfureux, jusqu'à l'apparition de l'excès d'iode repéré visuellement ou électrochimiquement.

Dans la technique coulométrique, on produit par électrolyse, directement dans le vase de titrage, l'iode nécessaire à la réaction, selon l'équation



Dans ce cas, l'échantillon est dissous dans un réactif prêt à l'emploi renfermant toutes les substances requises par la réaction, c'est-à-dire, anhydride sulfureux, pyridine et méthanol et, de plus, des iodures qui seront oxydés quantitativement en iode. La mesure effectuée revient alors à compter les coulombs utilisés pour la production d'une quantité, en moles, d'iode équivalente à l'eau. La technique de détection de fin de réaction reste du même type que celle utilisée pour le dosage volumétrique. La potentiométrie à 2 électrodes polarisées, simple et sensible, est avantageuse pour réaliser un appareil automatique.

Au cours des dernières années, la réaction de K. Fischer classique ou coulométrique a encore fait l'objet de nombreuses publications [voir par ex. (7) à (12)].

## 3. Progrès de l'appareillage

### Unité de commande

Pour assurer les diverses fonctions d'un ensemble coulométrique automatique, différentes solutions sont évidemment possibles.

Le système de détection que nous venons d'évoquer est, en général, unanimement admis.

Le dispositif le plus simple de coulométrie consiste en un générateur à intensité de courant constante associé à un chronomètre. En effet, dans ce cas, la mesure de la quantité d'électricité mise en œuvre revient à une mesure de temps puisque, d'après la loi de Faraday, on a :

$$Q = k i t$$

avec, dans l'exemple du dosage de l'eau :

- Q quantité d'eau dosée en  $\mu\text{g}$ ,
- i intensité du courant en mA,
- t temps en s,
- k facteur de proportionnalité.

En outre, il est possible de faire correspondre la valeur de Q au temps d'électrolyse en rendant le terme  $k i$  égal à un multiple de l'unité.

L'HYDROMAT comporte 3 calibres correspondant aux caractéristiques suivantes :

Calibre	Valeur de « ki » ou vitesse de dosage en $\mu\text{g H}_2\text{s}^{-1}$	Intensité de courant délivrée, mA	Quantité d'eau dosable en $\mu\text{g}$ (recommandée)
0,01	0,1	1,072	10 à 50
0,1	1	10,72	50 à 250
1	10	107,2	250 à 1 000

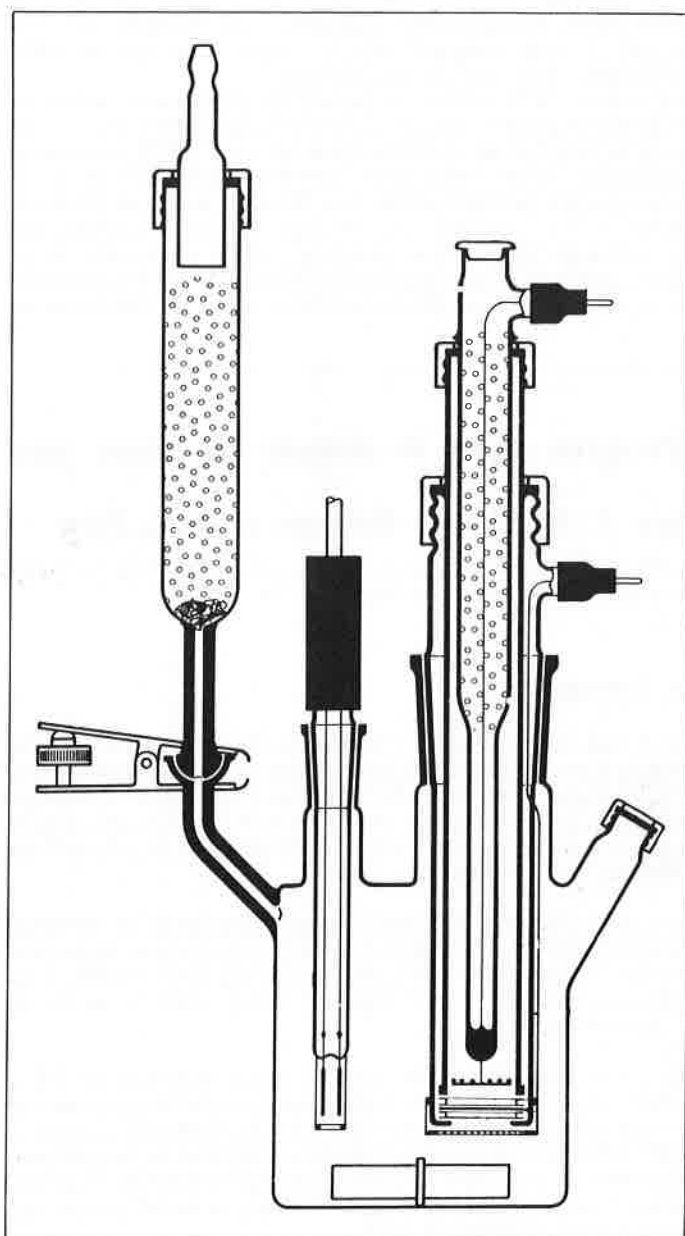
L'afficheur, à 4 diodes électroluminescentes et virgule flottante, donne directement la quantité d'eau en  $\mu\text{g}$ .

### Cellule de dosage

Il est bien évident, que pour produire de l'iode par oxydation anodique, la cellule doit comporter une chaîne électrolytique avec une contre-électrode (cathode) sur laquelle il faudra réaliser une réduction, sans interférence sur le dosage de l'eau lui-même, de quelque manière que ce soit. Cette condition impérative a soulevé le problème de compartimentage de la cellule tant que nous ne disposions pour ce faire que de verres frittés. L'emploi de porosités très fines était tout d'abord prohibé pour rester dans des limites tolérables de la résistance interne et pour ne pas imposer une alimentation électrique surpuissante.

Nous avons été amenés, au fil du temps, à proposer différents artifices, comme verre fritté + dépolarisant cathodique du type azobenzène, verre fritté + collodion + iode, mais aucun ne fut pleinement satisfaisant.

Nous disposons maintenant de membranes synthétiques échangeuses d'ions parfaitement imperméables à l'eau et à l'iode, et présentant une faible résistance de substitution. Ces matériaux permettent donc d'utiliser et de réduire l'iode dans le compartiment cathodique, ce qui est très profitable sur le plan de l'homogénéité



des liqueurs anodique et cathodique. Ils ont, en outre, une très bonne tenue à ces dernières, ce qui évite leur démontage fréquent. Le schéma général de la cellule actuelle est représenté par la figure ci-jointe.

Ce modèle convient pour les échantillons liquides, avec introduction à la seringue, et également pour les échantillons solides solubles, avec introduction directe à l'aide de pèse-substances dans la cellule, sans septum, balayée par un courant d'air sec provenant de la garde.

Un autre modèle de cellule avec serpentín absorbeur existe pour les gaz.

#### 4. Progrès du réactif

Nous avons pu confirmer, dès 1967 (2), les résultats expérimentaux de Swensen et Keyworth (4) concernant l'amélioration de la cinétique réactionnelle en employant du formamide à la place du méthanol; des travaux ultérieurs (6) ont permis de préciser que la vitesse est 100 fois plus élevée avec certains mélanges contenant ce solvant. En outre, l'absence de méthanol supprime certaines réactions parasites génératrices d'eau.

On a montré récemment (5) qu'une concentration plus élevée en iodures du réactif coulométrique avait un effet néfaste sur la vitesse globale de la réaction de dosage.

De même des études effectuées dans nos laboratoires ont permis de définir également les meilleures concentrations en anhydride sulfureux.

Le réactif anodique prêt à l'emploi contient les concentrations les plus judicieuses en anhydride sulfureux et en iodure dans le mélange pyridine-formamide et répond lui-même, comme ses matières premières, à des critères de qualité très strictes.

Compte tenu de la modification du compartimentage entre anode et cathode rapportée ci-dessus, nous avons vu qu'il est possible d'employer le même système oxydoréducteur dans les deux compartiments et donc de réduire l'iode à la cathode. L'appareil est donc livré avec un nécessaire de remplissage du compartiment cathodique constitué d'une solution d'iode dans le réactif anodique.

#### 5. Domaines d'applications

Il est absolument impossible de dresser la liste des dosages d'eau possibles par la méthode du K. Fischer coulométrique, qui se prête en premier lieu aux mesures répétitives et de routine, ne demande en général que peu d'échantillon et convient très bien pour les traces d'eau.

Les seules limitations sont que les échantillons ne doivent pas oxyder les iodures, consommer de l'iode ou être susceptibles de libérer de l'eau au contact du réactif.

Les grands domaines d'applications sont :

- les liquides : pratiquement tous : hydrocarbures, alcools, éthers, esters, amides, solvants divers..., huiles minérales et végétales, liquides cryogéniques, diélectriques liquides, etc.;
- les solides : sels minéraux ultrapurs, produits pharmaceutiques, phytosanitaires, de chimie fine, ..., matières synthétiques, plastiques, fractions chromatographiques isolées, produits lyophilisés : alimentaires, vaccins, antibiotiques ...;
- les gaz : salles à hydrométrie contrôlée, enceintes à atmosphère déshydratée, extincteurs, gaz divers.

#### 6. Conclusion

Les progrès réalisés, aussi bien au plan de la commodité d'emploi et de la présentation du matériel qu'au niveau des performances, grâce à la formule révisée du réactif, procurant à ce dernier une plus grande stabilité et une meilleure cinétique, et à la nouvelle configuration de la chaîne électrolytique, font du dosage d'eau par coulométrie une méthode plus que jamais d'actualité.

#### Bibliographie

- (1) J. P. Thomas, A. Brun et J. P. Bounine. *Journal of Chromatography*, 1977, **139**, 21.
- (2) J. Bizot. *Bull. Soc. Chim.*, 1967, 151.
- (3) J. Mitchell, Jr. et D. M. Smith. *Aquametry Interscience*, New York, 1948.
- (4) R. F. Swensen and D. A. Keyworth. *Anal. Chem.*, 1963, **35**, 863.
- (5) I. Kagevall, O. Astrom, A. Cedergren. *Anal. Chim. Acta*, 1980, **114**, 202.
- (6) A. Cedergren. *Talanta*, 1978, **25**, 229.
- (7) A. Cedergren. *Talanta*, 1974, **21**, 265.
- (8) J. C. Verhoeff et E. Barendrecht. *J. Electroanal. Chem.*, 1976, **71**, 305.
- (9) J. C. Verhoeff et E. Barendrecht. *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **75**, 705.
- (10) J. C. Verhoeff et E. Barendrecht. *J. Electroanal. Chem.*, 1978, **86**, 407.
- (11) J. C. Verhoeff et E. Barendrecht. *J. Electroanal. Chem.*, 1978, **93**, 75.
- (12) J. C. Verhoeff et E. Barendrecht. *Analytica Chimica Acta*, 1977, **94**, 395.