

Manipulations de polarographie

Introduction

L'étude de la polarographie débute quelquefois à la fin du second degré (terminale F₆) mais, plus généralement, au cours du 1^{er} cycle (DEUG B, DUT) ou du 2^e cycle universitaire (Maîtrise). Pour illustrer l'application de cette technique à l'analyse chimique, on choisira des manipulations simples de mise en œuvre mais s'appliquant à un exemple le plus concret possible. C'est là le but des manipulations présentées.

Rappelons que la polarographie a pour objet l'étude et l'exploitation des courbes intensité-potentiel (appelées encore courbes de polarisation) obtenues à une électrode dite à gouttes de mercure.

Pour tout détail concernant cette technique électrochimique, nous renvoyons le lecteur aux nombreux ouvrages de mise au point (dont 1, 2, 3). Nous dirons simplement que l'utilisation de la polarographie en analyse chimique quantitative est basée sur la relation de proportionnalité existant entre l'intensité limite du courant de diffusion I_D^l (μA) et la concentration c (mM) de l'espèce réagissant à l'électrode :

$$I_D^l = K_D c \text{ (équation d'Ilkovic)}$$

$$\text{avec } K_D = 607 n m^{2/3} \tau^{1/6} D_0^{1/2},$$

n : nombre d'électrons échangés,

m : vitesse d'écoulement (débit) du mercure (mg/s),

τ : durée de vie d'une goutte de mercure (s),

D_0 : constante de diffusion (cm^2/s),

I_D^l étant alors le courant moyen.

Deux méthodes sont utilisées. L'une détermine la concentration de l'espèce étudiée par mesure de l'intensité I_D^l après tracé d'une courbe d'étalonnage (en effet le coefficient K_D dépend de l'appareillage utilisé). L'autre utilise l'intensité d'électrolyse I_D^e pour déterminer le point équivalent d'un titrage volumétrique : on parle alors de titrage ampérométrique.

Ces deux méthodes sont successivement illustrées par deux exemples pratiques : détermination de la teneur en Zn d'un alliage Zn-Mg et dosage des ions sulfates dans une eau minérale naturelle.

Dosage polarographique après étalonnage : teneur en Zn d'un alliage Zn-Mg

La polarographie a été beaucoup utilisée pour doser les composants de faible teneur d'un alliage (1). Cette détermination implique la mise en solution de l'alliage, opération généralement assez longue qui peut nécessiter de porter à ébullition des acides plus ou moins corrosifs. Pour une séance de travaux pratiques, il est nécessaire de raccourcir cette étape sans la supprimer et de limiter l'émission de vapeurs corrosives.

L'utilisation des alliages à base de magnésium est alors intéressante, car la mise en solution par HCl concentré s'effectue à froid et est rapide. Nous avons choisi un alliage à base de magnésium renfermant 2,08 % de Zn, l'alliage B.C.S. n° 307 (fournisseur O.S.I., Paris).

Mise en solution de l'alliage

Dans un bécher de 100 cm³, peser avec précision 0,5 g environ d'alliage. Ajouter 15 cm³ d'eau distillée, puis progressivement (cm³ par cm³) 4,5 cm³ d'acide chlorhydrique pur ($d = 1,18$).

L'alliage est complètement dissous en 10 minutes. Ajouter alors 60 cm³ d'une solution de CH₃COONa 0,5 M. Verser le tout dans une fiole jaugée de 200 cm³, ajouter 3 cm³ de rouge de méthyle 0,02 % et compléter à 200 cm³ avec du tampon acétique 0,5 M ($pH = 4,6$).

Tracé de la courbe d'étalonnage

a) Préparation des solutions.

On prépare une solution-mère de Zn²⁺ de concentration 0,2 g l⁻¹ en Zn²⁺ [soit 0,67 g de Zn (CH₃COO)₂ · 2H₂O dissous dans 1 litre de tampon acétique 0,5 M de $pH = 4,6$], puis des solutions-filles de concentrations 0,02 g l⁻¹, 0,04 g l⁻¹, 0,06 g l⁻¹, et 0,08 g l⁻¹ selon le tableau ci-dessous :

	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
Solution mère Zn ²⁺ 0,2 g l ⁻¹	5 cm ³	10 cm ³	15 cm ³	20 cm ³
Rouge de méthyle	0,75 cm ³	0,75 cm ³	0,75 cm ³	0,75 cm ³
Tampon acétique 0,5 M, $pH = 4,6$	Compléter à 50 cm ³			

La vague de Zn²⁺ est éloignée du maximum de la courbe électrocapillaire, d'autre part l'électrolyte support utilisé (tampon acétique 0,5 M) est assez concentré. Ces conditions peuvent favoriser l'apparition de maximums respectivement de 1^{re} et 2^e espèces qui gênent l'exploitation de la vague polarographique (3, 4). Pour éviter ce phénomène, nous avons donc utilisé un tensioactif qui élimine les deux espèces de maximums : le rouge de méthyle à la concentration finale de 0,0003 % ou le triton X-100 à la concentration de 0,0006 %.

b) Tracé des courbes intensité potentiel.

On règle la hauteur du réservoir de mercure pour avoir une goutte toutes les 5 secondes à $E = 0$ volt. On vérifie par pesée que dans ces conditions le débit du capillaire ne dépasse pas 2 mg/s. Un débit plus fort favorise l'apparition de maximum de 2^e espèce. Chaque solution fille est désoxygénée par barbotage d'azote U. Il est commode de contrôler cette opération en observant le courant d'électrolyse à $E = -0,5$ V : l'intensité diminue puis se stabilise à sa valeur minimale correspondant au courant résiduel capacitif. On trace la courbe intensité-potentiel entre $-0,50$ V et $-1,5$ V (figure 1) et on détermine graphiquement l'intensité limite du courant de diffusion de chaque solution fille. On peut alors tracer la droite d'étalonnage $I_D^l = K_D [Zn^{2+}]$ (figure 1).

¹ Département Chimie, I.U.T. d'Orsay 1, Plateau du Moulon, 91406 Orsay Cedex

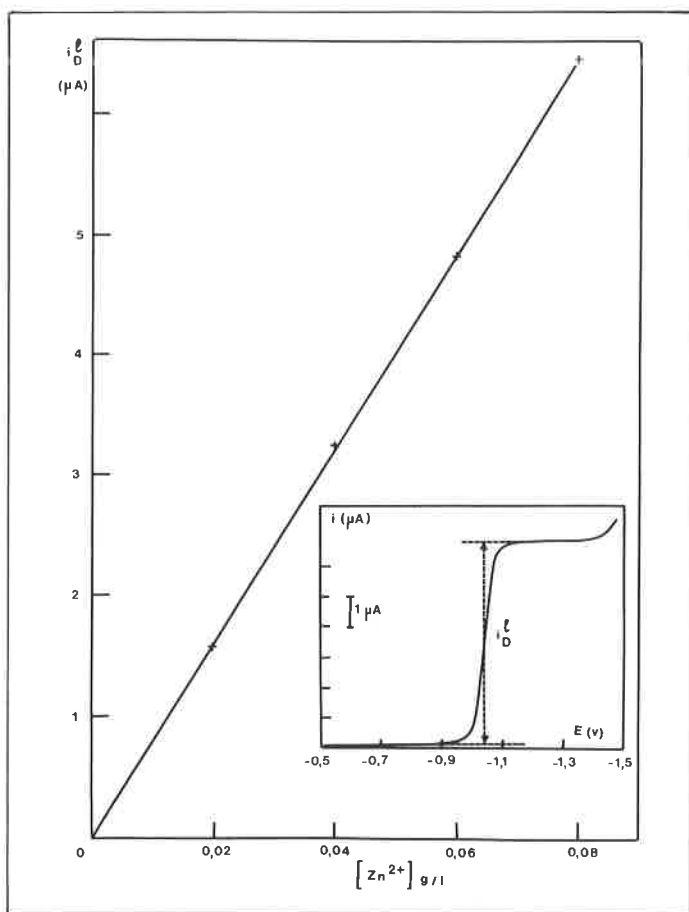


Figure 1. Droite d'étalonnage pour le dosage de Zn^{2+} .

Encadré : Courbe intensité — potentiel pour une solution d'acétate de zinc à 0,08 g/l de Zn^{2+} :

- électrolyte indifférent : tampon acétique 0,5 M, pH = 4,6;
- rouge de méthyle 0,0003 %;
- durée de vie de goutte $\tau = 5,1$ s à $E = 0$ volt;
- débit du capillaire $m = 1,86$ mg/s.

Analyse de la solution d'attaque de l'alliage

De la même façon, on détermine l'intensité I_b^l qu'on obtient avec la solution d'attaque de l'alliage. A l'aide de la droite d'étalonnage, on en déduit la concentration $[Zn^{2+}]$ de la solution d'attaque et, par suite, le pourcentage de Zn dans l'alliage. Les meilleurs étudiants retrouvent bien la valeur de 2,08 % donné par le certificat d'analyse joint à l'échantillon d'alliage. D'ailleurs, la fourniture de ce certificat permet aux étudiants d'évaluer eux-mêmes la précision de leur propre travail.

Il peut être intéressant de faire remarquer aux étudiants que le coefficient K_D varie selon les groupes (d'où la nécessité de faire un étalonnage), que la présence d'un excès de Mg^{2+} ne gêne pas la détermination de Zn^{2+} (le problème est moins simple pour un alliage à base de cuivre ou de fer : il est alors nécessaire de déplacer par complexation la vague de l'élément dominant).

Titrage ampérométrique : dosage des ions sulfate dans une eau minérale naturelle (Contrexéville)

Principe

Les ions sulfate ne sont pas réductibles à une électrode à goutte de mercure. Leur dosage par polarographie est, malgré tout, possible si

on opère de manière indirecte : Il suffit de faire un titrage volumétrique en utilisant un réactif électroréductible Pb^{2+} , par exemple. La réaction chimique du dosage s'écrit $SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_4$ avec $K_S = 1,6 \cdot 10^{-8}$. Le point équivalent correspond à l'apparition de Pb^{2+} en solution : il peut être repéré en mesurant, à un potentiel donné, le courant limite de diffusion des ions Pb^{2+} (donc leur concentration en solution) au cours du dosage. La polarographie constitue la méthode indicatrice de l'état d'avancement du dosage et on parle alors de titrage ampérométrique à potentiel constant. Ajoutons que le dosage peut être également suivi par potentiométrie en utilisant une électrode indicatrice de Pb^{2+} (5).

Le titrage ampérométrique est bien décrit par Kolthoff et Pan (6) : si la solution à doser contient uniquement des ions sulfate (de concentration 10^{-2} M au moins), on peut opérer en milieu aqueux. En présence d'ions indifférents (Na^+ , K^+ , NO_3^- , Cl^-), qui augmentent la solubilité du sulfate de plomb, il est nécessaire d'opérer en milieu EtOH 20 %. Si la concentration des sulfates est de 10^{-3} M (présence ou non d'ions indifférents), on travaille en milieu EtOH 30 %.

L'addition d'un solvant organique rend possible le dosage en diminuant la solubilité du sulfate de plomb. On peut descendre ainsi à une concentration de $3,10^{-5}$ M en opérant en milieu acétone 60 % avec une méthode cependant légèrement différente dans ce cas (7).

L'eau de Contrexéville avec une concentration de 1 058 mg/l en sulfates (soit $\sim 10^{-2}$ M) représente un cas spécialement favorable pour illustrer ce dosage (elle correspond à la plus forte teneur en sulfates des eaux minérales courantes). Ceci permet de travailler avec un pourcentage d'éthanol faible, ce qui peut éviter la précipitation de Ca^{2+} (à l'état de sulfate). L'eau de Contrexéville contient des ions hydrogénocarbonates (386 mg/l) qui interfèrent dans le dosage (formation de $PbCO_3$, $K_S = 3,2 \cdot 10^{-14}$) : on les élimine en acidifiant le milieu.

Dans leur travail Kolthoff et Pan considèrent qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter un électrolyte indifférent car il en existe suffisamment (les ions sulfates sont remplacés par des ions nitrates) après le point équivalent pour supprimer le courant de migration de Pb^{2+} (6). Nous considérons que l'approximation est exagérée, d'ailleurs en l'absence d'électrolyte indifférent ajouté, nous avons observé une courbure de la courbe de titrage due au courant de migration de Pb^{2+} dès $v = cm^3$. Nous avons donc opéré en milieu $NaNO_3 \sim 0,5$ M (une concentration 100 fois plus forte que celle de Pb^{2+} obtenue à la fin du titrage soit $v = 10$ cm^3). L'utilisation de KNO_3 est à proscrire à cause de la formation d'un sel double $PbSO_4 \cdot K_2SO_4$ qui fausse le dosage (6).

Mode opératoire

Dans la cellule de polarographie, introduire 50 cm^3 (mesurés à la pipette) d'eau de Contrexéville.

Acidifier jusqu'à pH ~ 2 avec ~ 8 gouttes d'acide nitrique 3 M. Ajouter 6 cm^3 de $NaNO_3$ 5,5 M, 14 cm^3 d'éthanol et 10 gouttes de rouge de méthyle à 0,02 % (suppression de maximum). On place l'électrode de référence au calomel saturée en KCl dans une allonge remplie de $NaNO_3$ 0,5 M : on évite ainsi la possibilité d'interférences dues à la diffusion d'ions Cl^- dans la solution. La solution est désoxygénée par barbotage d'azote pendant 20 minutes au moins (le gaz passe dans un saturateur rempli d'un mélange eau-éthanol 20 %).

Titre par $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M (burette de 10 cm^3).

Après chaque addition de réactif on fait barboter l'azote pendant une minute pour homogénéiser la solution. Puis on se met en atmosphère d'azote et on lit le courant à $E = -1,2$ V/ECS.

L'intensité ne se stabilise qu'au bout d'un certain temps. En effet la précipitation du sulfate de plomb n'est pas instantanée : elle s'effectue suffisamment lentement pour qu'on puisse observer une cinétique.

Dans notre cas, il faut attendre 5 minutes (temps mesuré depuis la fin de l'addition de réactif) pour que la précipitation soit totale et que le courant mesuré soit égal au courant résiduel. Après le point équivalent (après 7 cm^3 en fait), on n'observe plus cette cinétique puisque tous les ions sulfates sont précipités (on peut faire la

mesure au bout de 2 minutes). De manière générale, la vitesse de précipitation augmente quand le pourcentage d'éthanol augmente et/ou que la concentration en sels indifférents diminue.

Résultats

Le titrage ampérométrique des ions sulfate de l'eau de Contrexéville est représenté sur la figure 2. Jusqu'au point équivalent le courant mesuré est faible et constant, c'est le courant résiduel car tous les ions Pb^{2+} ajoutés sont précipités. Après le point équivalent, le courant croît linéairement avec l'addition de Pb^{2+} (à condition de tenir compte de la dilution).

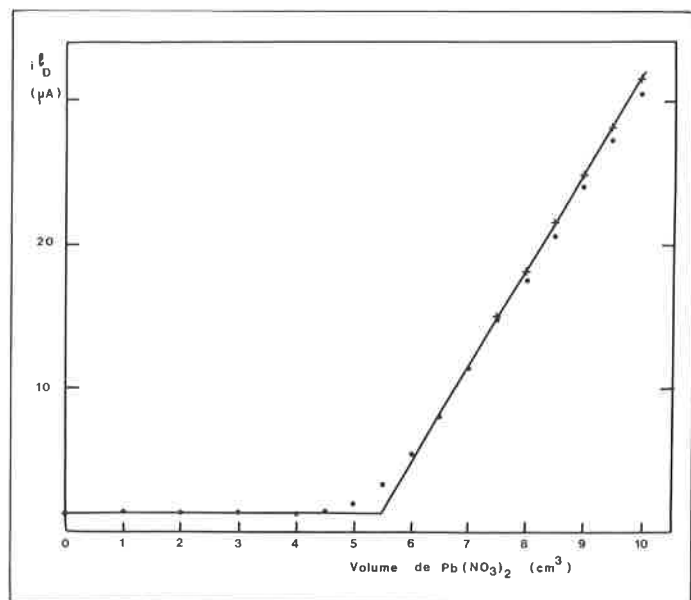


Figure 2. Titration des ions SO_4^{2-} de l'eau de Contrexéville par $Pb(NO_3)_2$ 0,1 M à $E = -1,2$ v/ECS pH ~ 2 .

● points expérimentaux;

+ points corrigés pour la dilution.

EtOH : 20 %; $NaNO_3 \sim 0,5$ M; Rouge de méthyle 0,00007 %; (70 cm^3 de solution finale à titrer constituée de 50 cm^3 d'eau de Contrexéville contenant $SO_4^{2-} \sim 10^{-2}$ M); durée de vie de goutte $\tau = 5$ s à $E = 0$.

On obtient un volume équivalent de 5,47 cm^3 (valeur théorique 5,51 cm^3) ce qui conduit à une concentration de 1 050 mg/l. (teneur théorique 1 058 mg/l). Là aussi le résultat affiché sur la bouteille permet immédiatement aux étudiants de juger leur travail. Comme on le voit, cette manipulation permet également de parler de la solubilité des sels, des phénomènes de précipitation et coprecipitation. Ces deux manipulations sont actuellement effectuées par les étudiants de 2^e année de l'I.U.T. d'Orsay groupés en binômes lors de séances de TP-TD de 4 heures.

Bibliographie

- (1) I. M. Kolthoff et J. J. Lingane, « Polarography », second edition, J. Wiley and Sons, New York, 1965.
- (2) G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Trémillon, « Les réactions électrochimiques d'analyse », Masson, Paris, 1959.

(3) R. Pointeau et J. Bonastre, « Éléments de polarographie, théorie, technique, applications analytiques », Masson, Paris, 1970.

(4) P. Nangniot, « La polarographie en agronomie et en biologie » Ed. Duculot, Gembloux, 1970.

(5) J. W. Ross, Jr. et M. J. Frant, *Anal. Chem.*, 1969, **41**, 967.

(6) I. M. Kolthoff et Y. D. Pan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3332.

(7) C. Grether, P. Bruttel et O. Hädinger, *Bulletin d'application Methrom* (1977), n° 1 111f.

Livres récents

● Biologie de l'action des rayonnements ionisants

par Christiane Ferradini et Jacques Pucheault, Masson éd. 1983, 224 pages.

Les auteurs ont cherché à dégager de l'ensemble des connaissances concernant la physico-chimie des rayonnements ionisants, les ouvertures récentes vers divers problèmes d'intérêt biologique. Ils insistent particulièrement sur les points de jonction paraissant les plus riches d'avenir. La première moitié de l'ouvrage traite de questions purement physico-chimiques : absorption des rayonnements ionisants dans la matière, radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses, propriétés des radicaux libres impliqués dans les couples oxydo-réducteurs O_2/H_2O et H_2O/H_2 .

● Electrochimie

par A. J. Bard et L. R. Faulkner (adaptation française R. Rosset et D. Bauer), Masson éd., 1983, 824 pages.

L'ouvrage traite d'une manière exhaustive, aussi bien sur le plan mathématique que sur celui des phénomènes à l'échelle microscopique, des processus aux électrodes. Il passe en revue la totalité des méthodes d'études connues des réactions électrochimiques, y compris les plus récentes.

4^e Réunion sur l'enseignement de la cinétique en 2^e, 3^e Cycle et dans les Écoles de chimie

Thèmes

1. Cinétique homogène en phase liquide.
2. Utilisation des calculateurs et des mini-ordinateurs pour la simulation et l'enseignement.

Cette réunion fera suite à celle organisée en juin 1982 par les professeurs Barret et Germain. Elle aura lieu, le **jeudi 2 juin 1983, à l'E.N.S.C. de Paris.**

Le programme sera adressé ultérieurement.

Toute demande de renseignement pourra être adressée au Laboratoire de physico-chimie des solutions (Pr. Schaal), École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05. Tél. : (1) 336.25.25; poste 38.31.