

1997/A0/321

SCK•CEN



0096179

SCK•CEN

STUDIECENTRUM VOOR KERNENERGIE
CENTRE D'ÉTUDE DE L'ÉNERGIE NUCLÉAIRE

**MISE AU POINT DE METHODES
D'ANALYSE PAR POLAROGRAPHIE
DANS LE CADRE DU
DEMANTELEMENT DE REACTEURS
NUCLEAIRES ET DE LA
DECONTAMINATION DE PIECES
METALLIQUES**

Déchets et Démantèlement

Groupe R&D

**Sébastien POIRIER
ENSCR (RENNES)**

**Maître de Stage : André RAHIER
SCK•CEN (MOL)**

Février - juin 1996

BLG-722

E.N.S.C.R.

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Rapport de stage de recherche

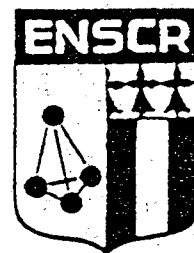
présenté par **Sébastien POIRIER**

Elève ingénieur de 3^{ème} année
Option *Methodologie d'analyses*
Février-Juin 1996

**MISE AU POINT DE METHODES D'ANALYSES PAR
POLAROGRAPHIE DANS LE CADRE DU DEMANTELEMENT DE
REACTEURS NUCLEAIRES ET DE LA DECONTAMINATION DE
PIECES METALLIQUES**

Maître de stage : **M. André RAHIER**
CEN/SCK

Directeur d'option : **Pr André DARCHEN**
E.N.S.C.R.



E.N.S.C.R.

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Rapport de stage de recherche

présenté par **Sébastien POIRIER**

Elève ingénieur de 3^{ème} année
Option Methodologie d'analyses

Février-Juin 1996

**MISE AU POINT DE METHODES D'ANALYSES PAR
POLAROGRAPHIE DANS LE CADRE DU DEMANTELEMENT DE
REACTEURS NUCLEAIRES ET DE LA DECONTAMINATION DE
PIECES METALLIQUES**

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon maître de stage, M André RAHIER, pour sa disponibilité tout au long de ces quatre mois et pour tous les échanges que nous avons eu, aussi bien sur le plan scientifique que sur le plan personnel.

J'adresse également de sincères remerciements à tous les membres du laboratoire Sieglinde CATTOIR, Frans SMAERST, Domien SMETS et Aimé. BRUGGMAN pour leur gentillesse, leur humour et l'aide qu'il m'ont apportée dès que j'en avais besoin.

Merci à Benoît PETITFOUR pour sa collaboration aux dernières expériences sur le cobalt ainsi qu'à Sylvie ASTIER pour son soutien moral et son café réparateur et à tous les gens des dormitory 202 et 203 qui ont permis que ce stage se déroule dans une très chaleureuse ambiance.

AVANT PROPOS

Je tiens à signaler que le stage, dont les résultats sont présentés dans ce qui suit, a pu être réalisé grâce au soutien financier de la Communauté Européenne qui, par l'intermédiaire de l'UETP TECHWARE, l'a inscrit dans le programme LEONARDO d'aide aux étudiants européens.

SOMMAIRE

INTRODUCTION p 1

A - DETERMINATION DU Co(II) DANS UN ACIER INOX

I-PARTIE THEORIQUE..... p 2

I-1) PRINCIPALES DIFFICULTES LIEES A LA MESURE DU COBALT.. p 2

a) Interférences avec le Nickel p 3

b) Interférences avec le Fer p 3

c) Interférences avec le Chrome p 4

I-2) SOLUTIONS ENVISAGEES p 4

a) Déplacement des pics "parasites" p 4

b) Oxydation de Co^{2+} et mesure de Co^{3+} en réduction p 4

c) Elimination de l'interférence avec le fer p 6

II-RESULTATS EXPERIMENTAUX p 7

II-1) DEPLACEMENT DES PICS "PARASITES" p 7

II-2) OXYDATION DE Co^{2+} ET MESURE DE Co^{3+} EN REDUCTION p 7

II-3) ELIMINATION DE L'INTERFERENCE AVEC LE FER .. p 8

B - ETUDE DE LA COMPOSITION D'UNE SOLUTION D'ATTAQUE D'UN ACIER

I-PARTIE THEORIQUE p 10

I-1) ANALYSE A L'AIDE DU CUIVRE p 11

I-2) ANALYSE PAR AJOUT DE Fe(II) p 11

II-RESULTATS EXPERIMENTAUX p 12

II-1) ANALYSE A L'AIDE DU CUIVRE p 12

II-2) ANALYSE PAR AJOUT DE Fe(II) p 13

C-TRAITEMENTS DES DONNEES : LISSAGE et DECONVOLUTION DE PICS

I-1) LE LISSAGE	p 14
I-2) LES DECONVOLUTIONS DE PICS	p 15
a) <i>L'affinement des pics</i>	p 15
b) <i>La déconvolution par ajustement</i>	p 16
CONCLUSION	p 18
BIBLIOGRAPHIE	p 19

INTRODUCTION

Le CEN/SCK (Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire) situé à MOL, en BELGIQUE, a été désigné par la communauté européenne comme responsable d'un des projets pilotes pour l'étude du démantèlement de réacteurs nucléaires. La solution développée au CEN/SCK pour la décontamination des pièces métalliques de réacteurs est intitulée "procédé au cérium" Elle est basée sur une attaque chimique, en surface, des pièces d'aciers par le cérium(IV) en milieu sulfurique. La mise au point de ce procédé nécessite, bien entendu, l'analyse des différents éléments constituant un acier. C'est ce problème qui est abordé dans ce qui suit, et des réponses sont apportées concernant :

- *La mise au point de la mesure du cobalt dans un acier INOX.
- *L'étude de la composition d'une solution d'attaque d'un acier par le procédé cérium.
- *Le traitement des données en polarographie analytique. La rédaction de cette partie, essentiellement bibliographique, a été motivée par les difficultés rencontrées lors de la mise au point des analyses précédentes. Les phénomènes de superposition de pics en PID, en particulier, nous ont conduit à nous intéresser aux différentes méthodes de lissage et de déconvolution.

A - DETERMINATION DU Co(II) DANS UN ACIER INOX

Il s'agit de trouver une méthode permettant la mesure de la quantité de cobalt présente dans un échantillon d'acier inox. Cet échantillon est constitué par l'attaque d'une pièce de 100 mg de l'acier en question par de l'eau régale (HCl/HNO₃ : 3/1). Le cobalt est présent à l'état naturel sous la forme ⁵⁹Co (100% de la répartition isotopique) mais peut "absorber" des neutrons et passer sous la forme isotopique ⁶⁰Co. La section efficace du cobalt étant connue par ailleurs, il est nécessaire de déterminer la teneur de l'acier en cobalt afin de pouvoir prévoir son taux d'activation résultant d'un séjour prolongé en présence d'un flux neutronique plus ou moins important selon l'emplacement. Cette activation est gênante par le danger qu'elle représente au cours des opérations de démantèlement mais aussi par le volume de déchets qu'elle génère.

I-PARTIE THEORIQUE

I-1) PRINCIPALES DIFFICULTES LIEES A LA MESURE DU COBALT

La mesure du cobalt par polarographie a déjà été étudiée et est relativement bien connue [1][2][3]. En milieu non complexant, la réduction du Co(II) a lieu à -1.2V/ECS (Electrode au Calomel Saturé). Cette valeur est modifiée par la formation de différents complexes (cf. Annexe n°1). Le Co³⁺ libre n'est que très peu stable du fait de son potentiel standard de réduction très élevé (1.83V/Electrode Normale à Hydrogène ENH, dans H₂SO₄ 2 mol/l) et n'existe pas en milieux non complexants. Cependant, cet ion se complexifie facilement du fait de sa densité de charge élevée (supérieure à celle du Co²⁺). En milieu NH₃.NH₄Cl / 1:1, par exemple, le potentiel de réduction de Co(NH₃)₆³⁺ est de -0.5V/ECS.

Dans le cas d'un acier inoxydable, le premier problème à surmonter est dû à la matrice elle-même. En effet, la composition approximative, en masse, attendue pour l'échantillon est la suivante :

- ~74% de fer, sous la forme Fe³⁺ dans la solution.
- ~18% de chrome, sous la forme CrO₄²⁻ ou Cr₂O₇²⁻.
- ~8% de nickel, sous la forme Ni²⁺.

Le cobalt(II) devrait représenter environ 0.1 à 0.2 % de la masse totale dissoute.

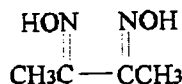
La répartition en concentration, pour 100 mg dissous dans 10 ml serait donc approximativement :

- 0.13 iog/l de Fe³⁺.
- 3.5x10⁻² iog/l de CrO₄²⁻ ou 7x10⁻² iog/l de Cr₂O₇²⁻.
- 1.4x10⁻² iog/l de Ni²⁺.
- 2x10⁻⁴ à 4x10⁻⁴ iog/l de Co²⁺.

Du fait de ces proportions entre les différents éléments et le cobalt, on peut s'attendre à observer des interférences dues principalement à la séparation des pics et à l'ordre dans lequel ces pics vont se situer.

a) Interférences avec le Nickel

L'exemple de la Diméthylglyoxime(DMG) **1** permet d'illustrer la difficulté majeure due à la présence du Nickel.



1

L'utilisation de cette molécule est répertoriée dans la littérature [2][3] pour la détermination de Co^{2+} en présence d'ions Fe^{3+} et Ni^{2+} . Elle forme, avec le Co^{2+} et le Ni^{2+} , des complexes très stables qui s'adsorbent sur l'électrode à goutte de mercure au potentiel de -0.7V/ECS . Une méthode d'analyse possible consisterait donc simplement à effectuer, dans un milieu approprié, un balayage dont les différentes étapes seraient :

- désaération de la cellule.
- position stationnaire (quelques dizaines de secondes, temps contrôlé et reproductible) à -0.7V/ECS
- balayage dans le sens des potentiels décroissants (balayage en réduction).

Une telle procédure a été testée dans un milieu constitué de $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ / 1:1 avec ajout de 0.001mol/l de DMG. Seuls les éléments Ni et Co ont été introduits dans la cellule, à des concentrations équivalentes, afin d'en déterminer les interférences mutuelles. Les pics de réductions du Co(II) et du Ni(II) ne sont alors séparés que de 100mV . Dès lors, étant donné le rapport en masse de ces éléments dans l'échantillon à analyser, il apparaît clairement que le pic de réduction du Co(II) sera caché par celui du Ni(II) et sera donc inexploitable.

b) Interférences avec le Fer

Le Fer étant majoritairement présent dans l'échantillon d'acier à analyser, on peut logiquement s'attendre à observer des interférences entre l'ion Fe^{3+} et l'ion Co^{2+} . Le principal problème est de maintenir le fer en solution. Le produit de solubilité de l'hydroxyde de Fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est, en effet, de 2.64×10^{-39} à 25°C [4]. L'utilisation de milieux basiques (on le verra par la suite, c'est ce type de milieu qui a principalement été utilisé) entraîne donc la précipitation de l'hydroxyde de fer(III), laquelle peut être accompagnée de co-précipitation du Co(II). Cette hypothèse de la co-précipitation du cobalt ne pourrait réellement être vérifiée qu'en réalisant la mesure de cet ion avant et après précipitation de l'hydroxyde, ce qui bien entendu nécessite de pouvoir réaliser la mesure que l'on cherche à mettre au point. Il nous a donc fallu trouver un milieu dans lequel le Fe(III) restait en solution, ou bien réussir à éliminer l'interférence due à cet ion sans modifier la concentration du Co(II) dans l'échantillon.

Un second problème posé par l'ion Fe^{3+} provient du fait que le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est de $+0.51\text{V/ECS}$ [2][1]. La réduction du Fe(III) sur l'électrode de mercure a donc lieu à des potentiels supérieurs à celle du Co(II). Le courant faradique résultant peut alors, étant donné le rapport entre le fer et le cobalt dans l'échantillon, limiter la précision de l'appareil pour la détection du pic du Co(II). En fait, ce courant risque de saturer l'amplificateur du potentiostat, ce qui rend délicate la mesure d'intensités beaucoup plus faibles.

c) Interférences avec le Chrome

Le chrome se trouvant dans l'échantillon sous la forme chromate ou dichromate, la première cause d'interférence avec le Co(II) est, comme pour le fer, due aux potentiels standards des couples $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ (-0.13V/ENH) ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ (1.2V)[4]

La seconde difficulté qui apparaît est liée à l'utilisation du pic de réduction du Co(III) en Co(II). En effet, la réduction du chromate, dans des milieux de pH basiques, a lieu à des potentiels proches de la réduction de Co(III). Par exemple en milieu tampon ammoniacal la réduction du complexe $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ intervient à -0.5V/ECS et celle du chromate en Cr(III) à -0.35V[2]. La séparation de 250 mV peut ne pas être suffisante étant donné la répartition des deux espèces dans l'échantillon et le fait que la réduction du chromate est une réduction à 3 électrons. Il faut donc trouver un moyen d'améliorer la résolution des deux pics, ou bien de déplacer l'un d'eux.

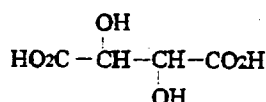
I-2) SOLUTIONS ENVISAGEES

Les différentes solutions envisagées pour résoudre ces problèmes peuvent être regroupées en trois catégories :

- Déplacement des pics de réductions des ions "parasites" (Ni^{2+} principalement).
- Oxydation du Co^{2+} en Co^{3+} et mesure du pic de réduction du Co(III).
- Élimination de l'interférence due au fer par complexation ou extraction.

a) Déplacement des pics "parasites"

Le principe ici consiste à utiliser un complexant du Co^{2+} et du Ni^{2+} permettant de déplacer le pic de réduction de ce dernier ion vers un potentiel plus négatif que celui du premier. Ce complexant doit également permettre de maintenir le Fe(III) en solution en milieu basique. Ces deux impératifs ont permis de retenir deux complexants a priori intéressants : les tartrates 2 et les ions fluorures F.



2

Ces deux composés sont en-effet de très bons complexants de Fe^{3+} . Par ailleurs, le résultat de quelques expériences menées par Kolthoff et Lingane[2] montre que la stabilité du complexe formé par les tartrates avec l'ion Ni^{2+} est telle qu'aucune vague de réduction n'apparaît en milieux neutres ou alcalins.

b) Oxydation de Co^{2+} et mesure de Co^{3+} en réduction

S'il n'est pas possible de déplacer le pic de réduction du Ni(II) une autre possibilité consiste à tenter de déplacer le pic de réduction du Co(II). En réalité, il s'agit de réaliser l'oxydation quantitative de cette espèce afin d'en déterminer la concentration à partir du pic de réduction du Co(III) en Co(II), lequel se situe à un potentiel plus positif. Différents oxydants peuvent être envisagés pour réaliser cette

oxydation. Nous nous sommes intéressés à deux types de composés : un oxydant gazeux, l'ozone, et un oxydant utilisable en solution, l'ion persulfate ($S_2O_8^{2-}$). L'intérêt d'utiliser un gaz pour oxyder le Co(II) réside essentiellement dans le fait que l'excès d'oxydant peut alors être éliminé lors de la phase de désaération de la cellule de polarographie. Ceci doit ainsi permettre de limiter le courant faradique dû à la réduction de cet excès lors du balayage vers les potentiels négatifs.

Si cette nouvelle approche peut permettre de régler le problème posé par le nickel, elle laisse cependant entier celui du fer et aggrave celui dû aux chromates.

En-effet, comme on l'a vu plus haut, le Co(III) n'existe que dans des milieux suffisamment complexants. Les différentes molécules qui ont été sélectionnées en fonction de leur constante de stabilité avec le Co^{3+} et leurs propriétés sont regroupées dans l'Annexe n°2. Des milieux basiques sont nécessaires pour l'utilisation de l'ammoniac ou de l'EDA mais des milieux acides peuvent être choisis pour celle de l'EDTA, et de la α -Nitroso- β -Naphthol. Bien entendu, à cette question de pH reste encore une fois liée celle de la précipitation de $Fe(OH)_3$.

En ce qui concerne les chromates, la difficulté est celle évoquée plus haut, c'est -à-dire la résolution entre les pics de réduction $CrO_4^{2-}/Cr(III)$ et $Co(III)/Co(II)$. Ceci est également lié au pH puisque lorsque celui-ci diminue, le potentiel standard du premier couple se déplace vers des valeurs plus positives.

Cependant, la position du pic de réduction du Co(III) en Co(II) dans un milieu complexant peut être, à priori, définie à l'aide des constantes de stabilité de ce complexant avec chacun des deux ions. En effet, à partir de la relation de Nernst on peut écrire

$$\text{Pour } Co^{2+} \quad E_2^* = E_2^0 - (0.059/2) \log K_2 \quad (1)$$

avec

K_2 la constante de formation du complexe entre Co^{2+} et le ligand L symbolisé par $Co^{2+}-L$.

$$K_2 = [Co^{2+}-L]/[Co^{2+}][L]$$

E_2^0 le potentiel standard/ENH du couple Co^{2+}/Co^0

E_2^* le potentiel standard calculé du couple $Co^{2+}-L/Co^0$.

$$\text{Pour } Co^{3+} \quad E_3^* = E_3^0 - 0.059 [\log K_3 - \log K_2] \quad (2)$$

avec

K_3 la constante de formation du complexe entre Co^{3+} et le ligand L symbolisé par $Co^{3+}-L$.

$$K_3 = [Co^{3+}-L]/[Co^{3+}][L]$$

E_3^0 le potentiel standard/ENH du couple Co^{3+}/Co^{2+}

E_3^* le potentiel standard calculé du couple $Co^{3+}-L/Co^{2+}$.

les relations (1) et (2) étant valables quand $[L]=1$ mol/l.

Dans le cas de l'EDTA par exemple, les valeurs de $\log K_3$ et $\log K_2$ sont respectivement 41.4 et 16.45. Pour NH_3 , en revanche, ces valeurs sont 35 et 6. On s'aperçoit donc que le complexe du Co^{2+} avec l'EDTA doit avoir un potentiel de réduction inférieur de 300mV par rapport au complexe avec

NH₃. Le pH étant, par ailleurs, plus acide dans le cas de l'EDTA, on comprend que la réduction du complexe EDTA-Co²⁺ a lieu à un potentiel inférieur à celle du proton. On peut donc s'attendre à ne pas pouvoir l'observer. Pour ce qui est du Co(III), le potentiel de réduction est, cette fois-ci, décalé de 240mV vers une valeur plus positive qu'en milieu ammoniacal.

De même, la résolution en les pics CrO₄²⁻/Cr(III) et Co(III)/Co(II) peut être évaluée a priori à l'aide de la constante de stabilité avec l'ion Cr³⁺. Ici, plus cette constante sera élevée, plus le Cr(III) sera stabilisé et donc plus la réduction des chromates aura lieu à un potentiel élevé.

Au vu de ces différents critères, l'EDA semble être un des meilleurs "candidats" (cf. Annexe n°2) puisque dans un milieu contenant cette molécule on peut s'attendre à observer le pic Co(III)/Co(II) à un potentiel inférieur à celui relevé dans NH₃ et le pic CrO₄²⁻/Cr(III) à un potentiel supérieur à celui relevé dans ce milieu.

c) *Élimination de l'interférence avec le fer*

Complexation

La première idée est d'ajouter un second complexant dans le milieu EDA, moins sélectif que cette dernière pour le cobalt et stabilisant suffisamment Fe³⁺ pour le maintenir en solution à pH 7.5. Cependant on obtient ici des milieux assez compliqués où des risques de complexation compétitive de l'un des ions par les diverses molécules présentes n'est pas à exclure.

Extraction

Un second moyen consiste à éliminer le fer de l'échantillon. La précipitation de cet élément est à proscrire, du fait des risques de co-précipitation déjà cités. L'extraction, en revanche, semble plus indiquée. La méthode envisagée est une extraction liquide-liquide par l'éther diéthylique. Dans ce type de manipulation, chaque ion est caractérisé par son coefficient de partage entre les deux phases, les risques d'interférences mutuelles (comme une "co-extraction") semblent donc plus limités. De plus, si un ion est partiellement extrait, on peut calculer sa concentration initiale à partir de la concentration résiduelle; ce qui n'est pas possible dans le cas d'une co-précipitation.

Cette extraction par l'éther est connue depuis de nombreuses années. Le fer(III) est extrait sous la forme de chlorure de fer(III) (de la forme H[FeCl₄]) formé en présence d'acide chlorhydrique. Le rendement de ce processus dépend de la concentration de l'acide et passe par un maximum à environ 6 N d'HCl. En dehors de cette concentration en acide, d'autres paramètres peuvent influencer l'extraction:

- *Une lumière trop intense peut produire la réduction photochimique du fer(III).
- *La présence d'alcool ou de peroxydes dans l'éther peut également provoquer cette réduction.

- *Les concentrations en anions autres que les chlorures doivent être assez faibles.

- *Le mélange de l'éther avec une phase aqueuse est exothermique. Il est donc préférable de refroidir l'ensemble lors de la manipulation.

On sait, de plus que le Co(II) peut être partiellement extrait[5].

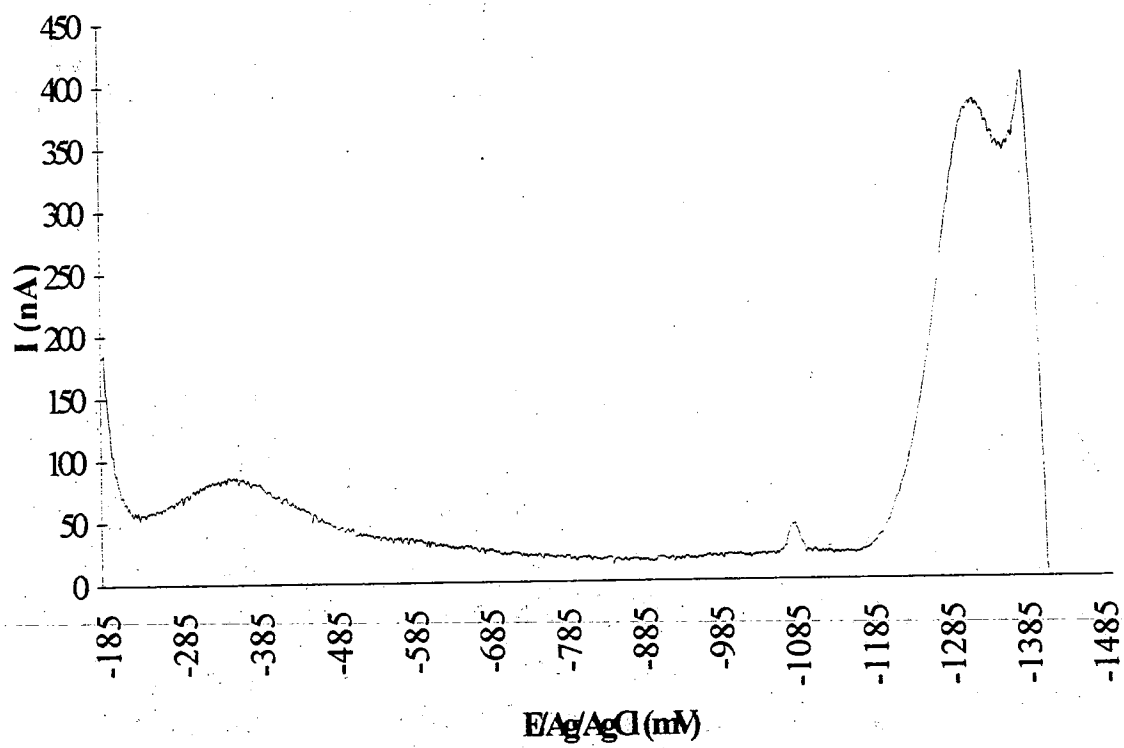


Figure n°1 : milieu $\text{NH}_3:\text{NH}_4^+$ / 1:1, $\text{Co(III)} 10^{-4}\text{mol/l}$

II-RESULTATS EXPERIMENTAUX

Toutes les manipulations ont été effectuées sur l'appareillage constitué d'une cellule de polarographie EGG 303A SMDE reliée à un potentiostat/galvanostat EGG 263 A, l'ensemble étant commandé par un micro-ordinateur à l'aide du logiciel EGG ECHEM version 4.23.

Les balayages ont été réalisés en Polarographie Impulsionnelle Différentielle sur goutte de mercure pendante, après désaération des solutions pendants quatre minutes par un flux d'azote.

Toutes les solutions utilisées ont été préparées à partir de produits BAKER, MERCK ou ALDRICH pour analyse.

II-1) DEPLACEMENT DES PICS "PARASITES"

Les résultats obtenus dans les milieux contenant des tartrates ou des fluorures n'ont pas été satisfaisants.

En ce qui concerne les tartrates, il a effectivement été possible de maintenir le Fe(III) en solution au pH choisi. Il apparaît cependant que le pic de réduction du nickel reste situé à un potentiel supérieur à celui du cobalt(II), avec une résolution de l'ordre de 50 mV. Par ailleurs, il nous a été possible d'observer la présence d'un pic à -1.3V/Ag/AgCl qui pourrait être gênant pour le reste de l'analyse. Cette solution n'a donc pu être retenue.

En milieu fluorures, la position relative des pics du nickel et du cobalt reste la même, mais la résolution est meilleure (200 mV environ). De plus, le problème du fer n'a pas, non plus, été résolu par ce milieu puisqu'il ne nous a pas été possible de maintenir le Fe(III) en solution à pH 9.5.

Les expériences menées nous ont donc montré que le déplacement du pic de réduction du Ni(II) ainsi que le maintien en solution du Fe(III), par un complexant ne semblaient pas possibles. Toutes les manipulations menées par la suite, dans un ensemble d'autres milieux, tendent également à montrer que le pic du nickel reste très proche de celui du cobalt(II).

II-2) OXYDATION DE Co^{2+} ET MESURE DE Co^{3+} EN REDUCTION

Les premiers tests ont été réalisés avec un appareil de production d'ozone, cependant, les difficultés à obtenir un bon contact gaz/liquide et l'impossibilité de contrôler le rendement de la production d'ozone nous ont contraints à abandonner cette solution. L'ensemble des oxydations a donc été réalisé avec les persulfates.

NH_3

Les essais d'oxydation du Co^{2+} dans un milieu $\text{NH}_3:\text{NH}_4\text{NO}_3 / 1:1$ (cf. Annexe n°3 pour les détails expérimentaux) ont conduit à de bons résultats comme on peut le voir sur la figure n°1. Cependant, le pic de réduction Co(III)/Co(II) se situe à un potentiel d'environ -0.35V/Ag/AgCl. Ce potentiel est supérieur à celui prévu par la littérature [2][1] et se superpose avec celui du couple $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr(III)}$. Il n'est donc pas possible de réaliser l'analyse dans ce milieu.

EDTA, α -Nitroso- β -Naphthol

L' EDTA et la α -Nitroso- β -Naphthol présentent toutes les deux l'avantage de pouvoir être

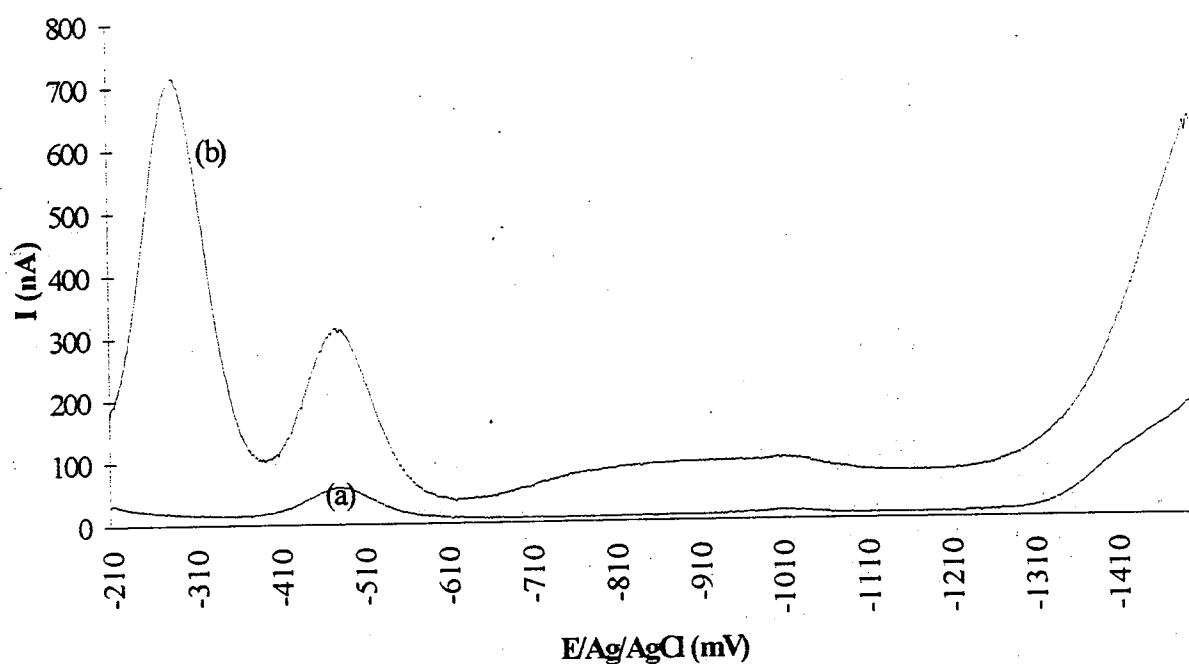


Figure n°2 : milieu EDA 0.2mol/l à pH 9.5, (a)Co(II) seul, (b)Co(II) 10^{-4} mol/l et Chromates 1.3×10^{-4} mol/l

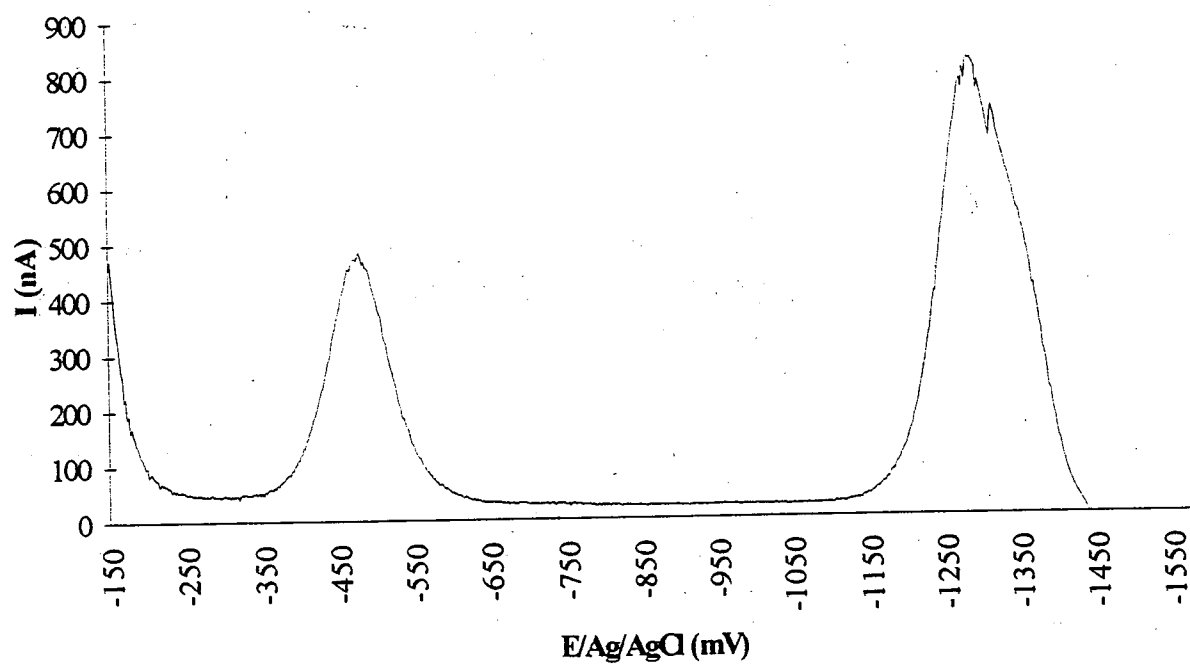


Figure n°3 : milieu EDA 0.2mol/l pH = 7.5, Co(II) 10^{-4} mol/l et Chromates 1.3×10^{-4} mol/l.

utilisées en milieu acide. Ceci permet donc d'éviter la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et de déplacer le pic du couple $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{III})$ vers un potentiel plus positif.

Cependant, dans le cas de la α -Nitroso- β -Naphthol, deux problèmes se posent. Le complexe formé avec Fe^{3+} précipite (dans une solution à 0.05 M du complexant, le précipité apparaît pour une concentration introduite de 8×10^{-3} M de Fe^{3+}). De plus, le complexe formé avec le $\text{Co}(\text{III})$ semble ne pas être maintenu en solution non plus (précipitation après oxydation de 2.5×10^{-4} M de Co^{2+} dans 0.05 M du complexant).

Pour l'EDTA, le $\text{Fe}(\text{III})$ reste en solution avec une concentration de l'ordre de celle définie dans le I-1. De plus, l'oxydation du $\text{Co}(\text{II})$ en $\text{Co}(\text{III})$ semble se réaliser sans difficultés (cf. Annexe n°3). Cependant, lors du balayage en PID, aucun pic n'apparaît. Cette remarque est en accord avec ce qui a été dit dans le I-1)b).

EDA

L'EDA semblait être le meilleur milieu à utiliser concernant l'oxydation du Co^{2+} et les positions des pics $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{III})$ et $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$, ce qui a été confirmé par les essais expérimentaux.

L'oxydation est réalisée spontanément. En effet, comme le montre la figure n°2, l'addition de Co^{2+} dans un milieu EDA 0.2 M à pH 9.5, conduit à la formation progressive de $\text{Co}(\text{III})$.

L'ajout de chromates dans ce même milieu montre l'apparition du pic de réduction $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{III})$ précédant celui du $\text{Co}(\text{III})$ de 200mV (cf. figure n°2). L'utilisation d'un milieu plus acide devant permettre d'améliorer cette résolution, nous avons décidé de nous placer à pH 7.5. Ceci correspond au second pKa de l'EDA, ce qui nous assure d'une part le contrôle du pH, puisque l'on est en milieu tampon, d'autre part la présence d'une espèce non entièrement protonée de l'EDA. Ceci est important car, lorsqu'elle est entièrement protonée, l'EDA ne peut plus complexer les métaux. On obtient alors le graphe représenté sur la figure n°3.

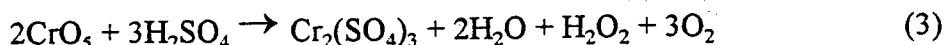
Cependant, l'ion Fe^{3+} interfère encore une fois car l'hydroxyde de fer(III) précipite au pH défini ci-dessus.

II-3) ELIMINATION DE L'INTERFERENCE AVEC LE FER

Différents essais d'extraction à l'éther ont été réalisés sur le fer seul et sur des solutions de simulation de l'échantillon (cf. Annexe n°4 pour le mode opératoire).

En ce qui concerne le fer lui-même, l'efficacité de l'extraction a été testée en augmentant le pH de la phase aqueuse obtenue avec de l'ammoniaque; ceci afin de provoquer la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Après quatre extractions successives on n'observe plus cette précipitation. On peut en déduire que le procédé est efficace pour le fer et permet d'éliminer les interférences citées plus haut.

Lors des essais menés sur les solutions de simulation de gros problèmes sont apparus dus aux chromates. On a, en effet, observé l'apparition d'une couleur verte vive de plus en plus marquée au cours des extractions successives. De plus, dans la phase aqueuse finale, le passage au pH 7.5 (choisi pour l'analyse) entraîne la précipitation d'un solide bleu. Ceci s'explique, en fait, par la réaction des chromates avec l'éther. En effet, en milieu acide et en présence d'éther, il est possible de former le peroxyde de $\text{Cr}(\text{VI})$: CrO_5 . Ce composé est bleu, stable dans l'éther mais très instable dans l'eau où il se décompose selon l'oxydo-réduction :



qui conduit à la formation de Cr^{3+} [6]. La couleur verte et le précipité observé précédemment traduisant la présence de cet ion dans la phase aqueuse après extraction, on peut donc supposer que le peroxyde de Cr(VI) s'est formé dans l'éther. Dans la littérature[6], ce composé est présenté comme le produit de l'action de H_2O_2 sur les dichromates. Dans notre cas, on peut expliquer cette apparition "spontanée" par sa grande stabilité dans l'éther. Il se redécomposerait alors rapidement en Cr^{3+} , lequel repasse en phase aqueuse où il n'est plus soluble. Cette hypothèse a été vérifiée en appliquant le protocole d'extraction à une solution composée seulement de chromates. On observe effectivement l'apparition d'une coloration bleu très foncée dans la phase étherée, puis lors de la décantation, le passage d'un composé vert de cette phase vers la phase aqueuse, composé qui précipite à pH neutre ou basique. Le processus décrit plus haut a donc bien été mis en évidence et une nouvelle interférence provient donc des ions Cr^{3+} .

Elimination de l'interférence avec Cr^{3+}

Deux possibilités peuvent se présenter. Réoxyder les ions Cr^{3+} en chromates ou bien trouver un moyen de les maintenir en solution à pH 7.5.

La première est peu envisageable. En effet, les sels de l'ion Cr^{3+} sont difficilement oxydables; il le sont par exemple par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en présence de Ag_2SO_4 comme catalyseur[6].

La seconde, quant à elle, a été réalisée en présence de fluorures. En effet, l'ajout d'acide fluorhydrique dans la phase aqueuse a permis d'obtenir une solution sans aucun trouble à pH 7.5. Cependant, le passage en milieu EDA provoque à nouveau une précipitation probablement due à la formation d'un complexe insoluble entre l'EDA et les ions Cr^{3+} .

En résumé, la plupart des problèmes initiaux ont été résolus : interférence avec Ni^{2+} , interférence avec Fe^{3+} , possibilité de former et d'utiliser l'ion Co^{3+} . Cependant, la résolution de ces problèmes en a fait apparaître un nouveau lié à l'ion Cr^{3+} . En ce qui concerne celui-ci, des propositions peuvent également être faites :

***Ajout de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 dans les deux dernières extractions pour favoriser la formation du peroxyde de Cr(VI) et défavoriser sa décomposition en Cr^{3+} .**

***Utiliser un autre solvant d'extraction, le tributylphosphate.**

B - ETUDE DE LA COMPOSITION D'UNE SOLUTION D'ATTAQUE D'UN ACIER

Le procédé au cérium consiste en l'attaque en surface d'un acier contaminé par une solution de Ce(IV) en milieu sulfurique. Le Ce(IV) est, en effet, un oxydant très puissant ($E^\circ = 1.61\text{V/ENH}$ à 25°C pour le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [4]) qui dissout les espèces métalliques (fer, chrome et nickel principalement) présentes dans l'acier. Ceci permet donc de "nettoyer" l'acier en supprimant la couche superficielle contaminée. L'étude de ce procédé nécessite de pouvoir mesurer dans la solution, après le traitement, les quantités de Fe^{3+} , Ni^{2+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou CrO_4^{2-} dissoutes, mais aussi le rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. Tout ceci permet alors d'évaluer l'efficacité du traitement.

I-PARTIE THEORIQUE

Pour résoudre ce problème, les difficultés à surmonter sont dues aux interférences entre les ions ainsi qu'à la nature même de certains de ces ions. Mais il faut également tenir compte du fait que l'analyse à mettre au point doit être réalisée en routine. Il faut donc trouver une procédure comportant le moins d'étapes possible.

Pour ce qui est des interférences, les concentrations relatives des différents éléments ne posent pas réellement de problèmes puisque tous se trouvent dans des domaines de concentrations relativement proches (cf. A-I-1). En revanche, la résolution des pics pourra éventuellement être mauvaise.

Les ions Ce^{3+} et Ce^{4+} présentent tous les deux l'inconvénient d'être difficilement mesurables par polarographie. En effet, le potentiel standard du couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^0$ est de $-1.924/\text{ECS}$ ce qui correspond au potentiel de réduction observé pour du sulfate de Ce(III) pur[2]. Cette réduction a alors de grandes chances d'être masquée par celle du proton. Le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ a, pour sa part, un potentiel standard (voir plus haut) supérieur à celui du couple Hg^{2+}/Hg ($0.7973/\text{ENH}$), il n'est donc pas envisageable de le mesurer sur une électrode à goutte de mercure ni de réaliser une analyse dans un milieu contenant cet ion. Il est donc indispensable de réduire le Ce^{4+} en Ce^{3+} et de doser indirectement ce premier ion. Il s'agit alors d'utiliser un couple Ox/Red de potentiel standard inférieur à celui du couple $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ et dont au moins l'une des espèces Ox ou Red puisse être mesurée par polarographie. Connaissant la quantité de Red ajoutée à l'échantillon et pouvant déterminer la quantité ayant réagi, il est alors possible d'avoir accès à la concentration en Ce^{4+} dans la solution. La valeur initialement introduite pour l'attaque de l'acier étant un des paramètres expérimentaux, on peut en déduire le rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ et l'efficacité du procédé.

Dans l'optique de cette analyse il faut alors pouvoir définir le couple Ox/Red à utiliser (en tenant compte de la possibilité de réduire les chromates ou les dichromates dont les potentiels standards sont également élevés) ainsi que le ou les milieux d'analyse, sachant qu'il faudra encore une fois maintenir le fer en solution.

Notre attention s'est portée sur deux couples possibles : $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Le premier a un potentiel standard de 0.158V/ENH [4], ce qui le situe en milieu basique entre le couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ et le couple $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$. Le second présente l'avantage de réagir très rapidement avec Ce^{4+} et CrO_4^{2-} , ce qui, on le verra par la suite, le rend très intéressant pour cette analyse.

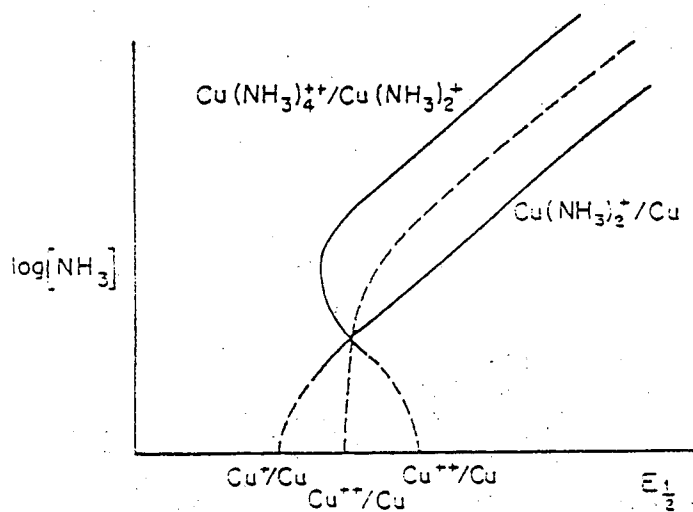


Figure n°4 : Relation entre les potentiels de demi-vague de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ et la concentration en ammoniac. (d'après Stackelberg et Freyhold, cités par Crow[7]).

I-1) ANALYSE A L'AIDE DU CUIVRE

Deux éléments sont, avant tout à prendre en compte : la possibilité de mesurer l'ion Cu^{2+} et/ou l'ion Cu^+ et la possibilité de maintenir ce dernier ion en solution. En effet, en l'absence de complexant suffisamment fort, l'ion Cu^+ se dismute en Cu^{2+} et cuivre métallique[2][7], ce qui s'explique par les positions relatives des pics $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (voir plus haut) et Cu^+/Cu^0 (0.521V/ENH). Les orpolarogramme de l'espèce Cu^2 présentent alors une seule vague due à la réduction de cet ion en cuivre métallique. En revanche, en présence de certains composés tels que NH_3 , on voit apparaître deux vagues qui s'expliquent par le passage du Cu(II) au Cu(I) puis du Cu(I) au Cu(0) . Dans ce cas précis, l'évolution des potentiels de demi-vague est représentée sur la figure n°4. Le même comportement peut être observé en présence d'imidazole, de pyrazole et de pyridine[7]. Les valeurs des potentiels dans divers autres milieux sont regroupées dans l'Annexe n°5. On s'aperçoit que c'est en présence de tartrates et d'ammoniaque que les deux pics sont situés à des potentiels exploitables. Les tartrates ont été exclus du fait des difficultés rencontrées précédemment dans ce milieu (cf. A-I-2-a), en particulier concernant la présence du pic "parasite" à -1.3V/Ag/AgCl. C'est donc en milieu ammoniacal que nous avons choisi de travailler.

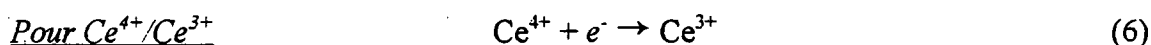
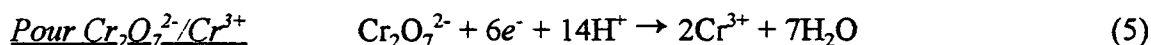
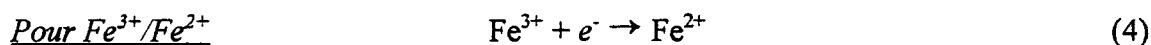
Le pH basique imposé par ce choix nécessite de maintenir Fe(III) en solution par complexation. Dans ce seul but, plusieurs complexants possibles sont présentés dans la littérature : le mannitol, les ions fluorures et les ions citrates[2][1]. Le mannitol en particulier semble très indiqué puisque les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} formeraient des complexes solubles dans des solutions allant de 0.1 à 5 N de KOH contenant 8% de mannitol. cependant, les domaines de concentrations utilisées ne sont pas précisés. Au vu des résultats obtenus dans la partie A les fluorures, eux, ne paraissent pas intéressants.

Quel que soit le milieu choisi, l'ajout de DMG permettra de mettre en évidence les ions Ni^{2+} .

Les points à vérifier seront donc les positions relatives des différents pics et la possibilité de réduire le Ce(IV) par le Cu(I) .

I-2) ANALYSE PAR AJOUT DE Fe(II)

Le problème posé peut également être résolu sans l'intervention d'un nouveau couple redox mais en utilisant la réactivité de l'ion Fe^{2+} avec Ce^{4+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, laquelle a été mise en évidence dans d'autres manipulations concernant le procédé cérium. Ainsi, l'ajout d'une quantité connue de Fe^{2+} dans l'échantillon permet de réduire quantitativement les ions Ce^{4+} en Ce^{3+} et les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en Cr^{3+} . Le principe de l'analyse consiste alors à pouvoir déterminer la concentration en Cr^{3+} formés ainsi que l'excès de Fe^{2+} . Cette dernière valeur donne accès à la quantité totale ayant réagi et de la première on peut déduire la quantité de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ initialement présente. On peut alors connaître la concentration en Ce^{4+} dans l'échantillon. En effet, les demi-équations redox des différents couples s'écrivent:



Comme on le verra dans la suite, il est possible de déterminer l'excès de Fe(II) en ajoutant dans un volume défini de l'échantillon une quantité connue de dichromates. La réaction qui se produit s'écrit alors

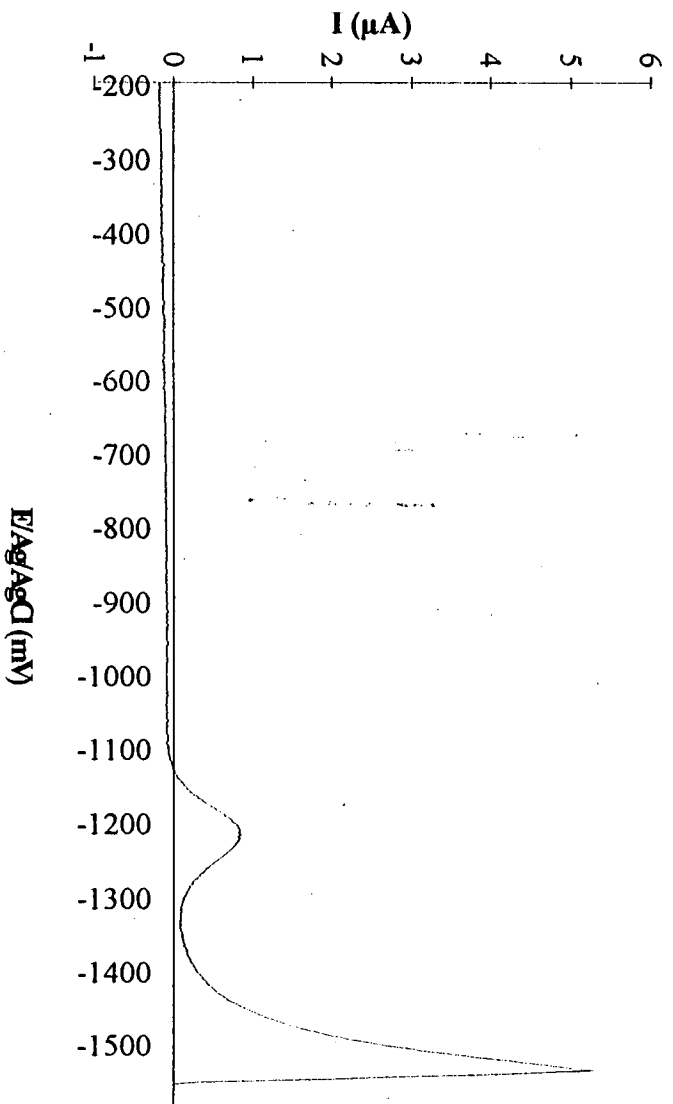


Figure n°5 : Tampon acétique (pH~5) + 0.1mol/l EDTA, Cr(III) 1.6×10^{-4} mol/l.

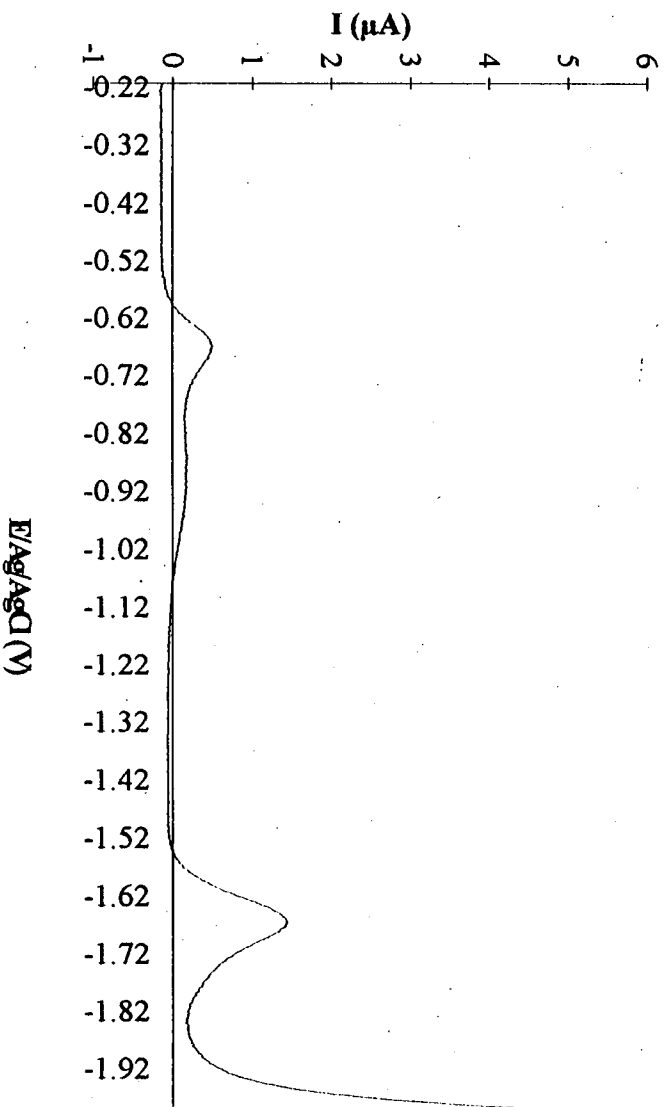
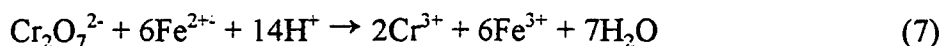


Figure n°6 : milieu citrates 0.5mol/l + 0.1mol/l KOH + 1mol/l NH_3 , Fe(III) 2.5×10^{-3} mol/l



La mesure de nombre de moles de dichromates restantes, $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{rest}}$, donne accès au nombre de moles ayant réagi, $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{reag}}$ et ainsi à l'excès de Fe(II), $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{ex}} = 6xn(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{reag}}$. Connaissant la quantité de Fe(II) introduite, on en déduit ce qui a réagi avec le Ce(IV) et les chromates initialement présents : $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{réag}} = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{intr}} - n(\text{Fe}^{2+})_{\text{ex}}$.

La mesure précédemment effectuée du Cr(III) nous donne la quantité initiale de chromates, $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{init}}$. On peut alors calculer la partie du Fe(II) ayant réagi avec ces chromates :

$$n(\text{Fe}^{2+})_{\text{I}} = 6xn(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{init}}$$

et en déduire la partie ayant réagi avec le Ce(IV): $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{II}} = n(\text{Fe}^{2+})_{\text{réag}} - n(\text{Fe}^{2+})_{\text{I}}$.

Cette réaction s'effectuant selon le bilan



on obtient alors facilement la valeur de la concentration initiale en Ce(IV) dans l'échantillon.

Les manipulations précédentes dans le cadre de l'analyse du cobalt (cf. partie A) ont montré que l'ion Cr^{3+} est facilement analysable dans un tampon acétique (0.2M d'acétate d'ammonium, 0.35M d'acide acétique, pH=5) contenant 0.1M d'EDTA (cf. figure n°5). c'est donc ce milieu qui a été choisi pour la mesure de cet ion.

II-RESULTATS EXPERIMENTAUX

Toutes les mesures ont été réalisées sur le même appareillage et dans les mêmes conditions que ce qui a été décrit dans au A-II.

I-1) ANALYSE A L'AIDE DU CUIVRE

L'impératif étant de pouvoir éviter la précipitation du fer(III), les premières expériences ont consisté à tester les milieux cités plus haut.

Contrairement à ce qui était attendu, le mannitol n'a pas donné de bons résultats. En effet, des essais ont été réalisés dans un milieu contenant 0.1N KOH, 1M NH_3 et 0.5M (~8% en masse) de mannitol. Deux problèmes se posent. Le complexe mannitol-Fe(III) n'est pas soluble pour des concentrations initiale en Fe^{3+} de l'ordre de 2×10^{-4} mol/l. Ceci pourrait être résolu avec une dilution suffisante de l'échantillon, cependant les balayages effectués sur le surnageant montre un pic de réduction à -0.5V/Ag/AgCl. Celui du couple Cu(I)/Cu(0) se trouvant dans ce milieu à -0.55V, la superposition de ces deux pics nous a contraints à rejeter ce milieu.

Les citrates, en revanche, conduisent à des résultats très satisfaisants. En effet, dans le même milieu que précédemment mais en remplaçant le mannitol par les citrates à 0.5M (le pH finale est de l'ordre de 11) le fer(III) est soluble jusqu'à, au moins, 10^{-2} mol/l. Les balayages dans ce milieu, contenant 2.5×10^{-3} mol/l de fer(III) font apparaître un premier pic à -0.6V/Ag/AgCl et un second à -1.6V (cf. figure n°6). Si le premier, correspondant à la réduction Fe(III)/Fe(II) est déformé par la présence d'une grande traînée, le second dû à la réduction Fe(II)/Fe(0) est, lui, bien développé et utilisable pour l'analyse.

L'ajout de CrO_4^{2-} et de Ni^{2+} provoque l'apparition d'un seul nouveau pic (cf. figure n°7) situé à -0.3V et particulièrement intéressant puisqu'il correspond à la réduction du CrO_4^{2-} en Cr(III). Mais des interférences apparaissent avec le pic du fer à -1.6V, de plus la réduction du Ni(II) n'apparaît pas. Quoiqu'il en soit, l'ajout de 0.001mol/l de DMG dans la solution permet à la fois d'effacer ces

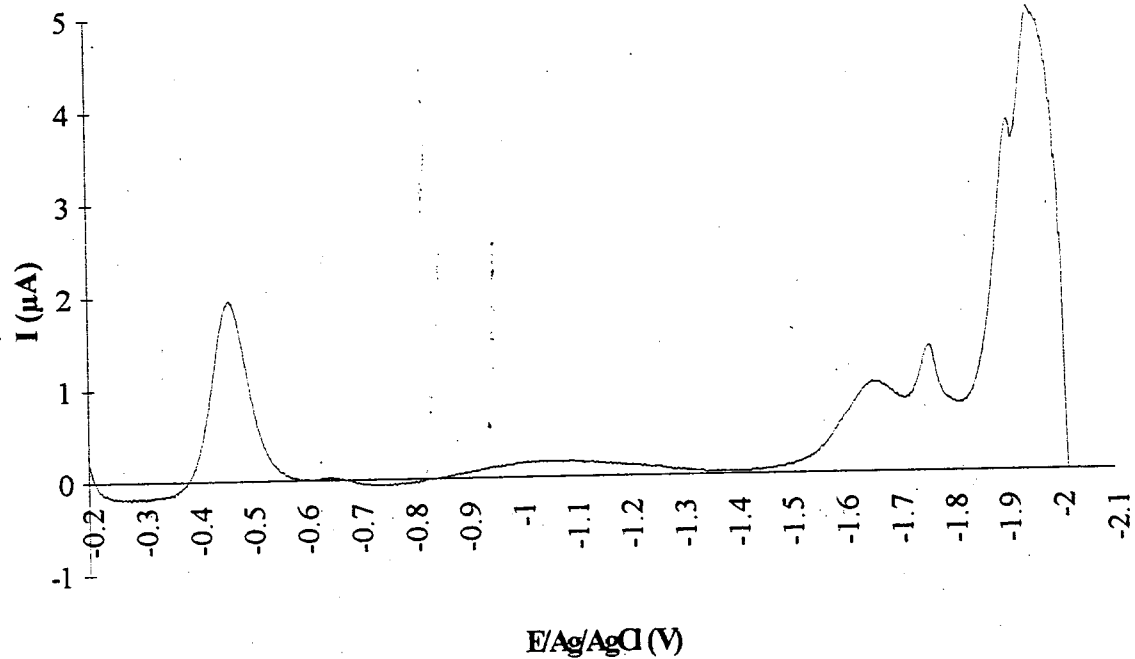


Figure n°7 : milieu citrates .5mol/l + 0.1mol/l KOH + 1mol/l NH₃, Fe(III) 2.5×10^{-3} mol/l, Ni(II) 2×10^{-4} mol/l, chromates 5×10^{-4} mol/l.

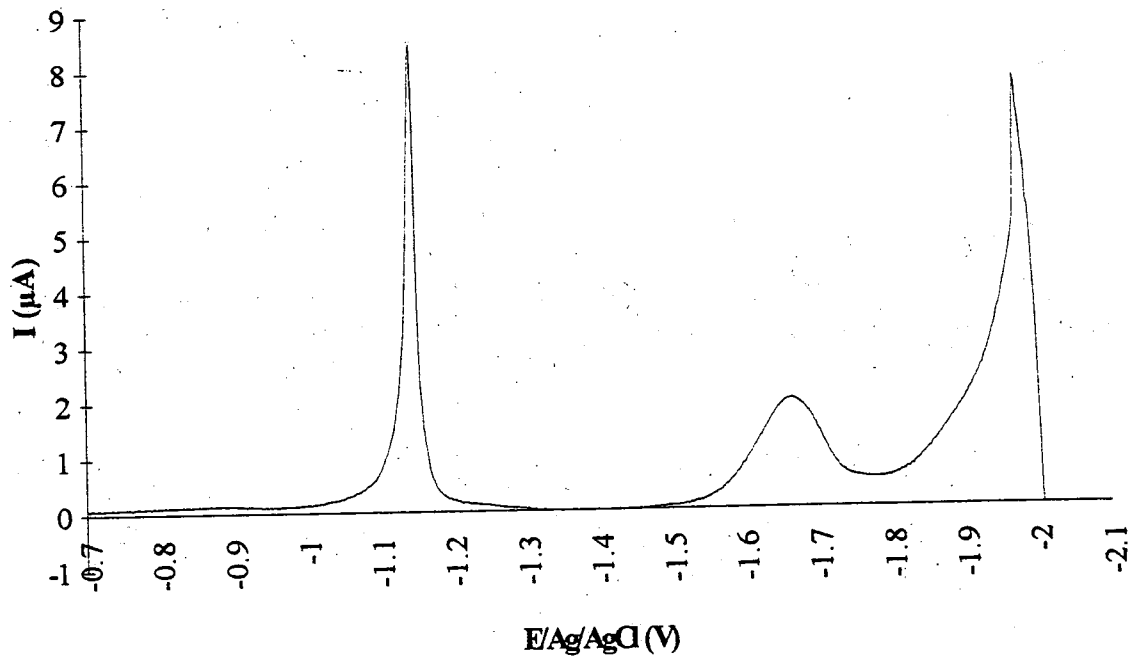


Figure n°8 : milieu citrates .5mol/l + 0.1mol/l KOH + 1mol/l NH₃, Fe(III) 2.5×10^{-3} mol/l, Ni(II) 2×10^{-4} mol/l, chromates 5×10^{-4} mol/l, avec DMG.

interférences et de mettre en évidence le pic de réduction du Ni(II) (cf. figure n°8).

Cependant, les balayages sur le milieu 0.1N KOH, 1M NH₃, 0.5M citrates contenant 0.001mol/l de Cu²⁺ montre que les deux pics de réduction de cette espèce se situent à -0.22 et -0.55V/Ag/AgCl. Finalement, les problèmes d'inférences entre le Cu(II) et les chromates, ainsi que l'impossibilité d'obtenir le Cu(I) en solution et d'éviter la précipitation du Ce(IV) au pH défini plus haut nous ont conduits à abandonner ce procédé. Les résultats obtenus ont, malgré tout, été très utiles dans la suite de l'étude.

I-2) ANALYSE PAR AJOUT DE Fe(II)

Comme il est précisé dans le B-I-2, il est ici nécessaire de pouvoir mesurer le Fe(II), le Ni(II), le Cr(III) et les chromates. Les expériences menées dans le cadre de l'analyse à l'aide du cuivre nous ont montré que l'on pouvait doser:

*Les chromates dans le milieu 0.1N KOH, 1M NH₃, 0.5M citrates. Le potentiel de pic (Ep) est alors de -0.3V/Ag/AgCl.

*Le Fe(II) et le Ni(II) dans le milieu précédant après ajout de DMG. Les potentiels de pics des deux espèces sont alors respectivement de -1V et -1.6V/Ag/AgCl.

De plus, le Cr(III) est mesurable en tampon acétique contenant 0.1mol/l d'EDTA(cf. B-I-2).

Finalement, connaissant les milieux pour réaliser l'ensemble des mesures nécessaires, on peut avoir accès aux concentration des différents éléments fer, nickel, chrome Ce(IV) et Ce(III) obtenues dans la solution résultant de l'attaque d'un acier par le procédé cérium.

C-TRAITEMENTS DES DONNEES : LISSAGE et DECONVOLUTION DE PICS

En polarographie analytique, différents types de problèmes peuvent se poser pour l'analyse d'un polarogramme.

Le premier est dû à la présence d'un bruit de fond dans la courbe obtenue, ce qui peut la rendre difficilement exploitable pour la recherche des courants de pics (dans le cas de la PID qui nous concerne directement) et des potentiels de pics. La solution est alors d'éliminer ce bruit de fond en réalisant un lissage de la courbe.

Un second problème apparaît lorsque deux pics, ou deux vagues polarographiques, sont situés à des potentiels très proches. Dans ces cas de mauvaise résolution de pics, il est parfois impossible d'utiliser les polarogrammes obtenus expérimentalement. On peut alors procéder à des déconvolutions de pics afin d'accéder aux caractéristiques de chacun d'eux.

Ces deux problèmes en font apparaître un troisième : l'ajustement paramétrique. Ceci consiste à déterminer numériquement les valeurs des paramètres d'une courbe théorique qui permettent à celle-ci de se superposer au mieux sur une courbe expérimentale. Comme on verra dans la suite, l'ajustement peut être utilisé pour le lissage et la déconvolution de pics mais également pour l'analyse de polarogrammes en dehors de ce contexte.

I-1) LE LISSAGE

La méthode de lissage de Savitzky-Golay décrite dans la suite (cf. Annexe n°6 pour le détail des calculs) est la plus connue et certainement la plus employée[8]. Son avantage est de permettre de lisser une courbe expérimentale à partir de tableaux de coefficients de convolution sans avoir à effectuer de lourds calculs, mais aussi d'avoir accès, par le même principe, aux dérivées successives de cette courbe[9][10].

La théorie de cette méthode est la suivante. Une courbe expérimentale est constituée d'un ensemble de points désignés par une abscisse (les potentiels dans notre cas) et une ordonnée (l'intensité mesurée). Ils sont divisés par blocs de $2m+1$ points (m étant un entier) et sur chacun de ces blocs on réalise l'ajustement, par la méthode des moindres carrés, de la portion de courbe expérimentale avec un polynôme de degrés inférieur au nombre de points dans le bloc. Les calculs menés par Savitzky et Golay[9] montrent alors que, en partant de ce principe théorique, on obtient une estimation de la valeur du point central du bloc qui est une fonction de celle des autres points de ce bloc faisant intervenir une table de constantes définie par les auteurs. C'est-à-dire qu'il existe des tables calculées par Savitzky et Golay[9] qui regroupent des coefficients correspondant à des polynômes de degrés k et des blocs de n points (tel que $n > k$ et $n = 2m+1$ où m est un entier). Si l'on veut alors lisser une courbe expérimentale par cette méthode, il suffit de définir un degré k pour le polynôme et une valeur appropriée pour n . On dispose alors d'une matrice X ($k \times n$) et les points expérimentaux peuvent être représentés comme une matrice Y ($n \times 1$). Le produit de la première ligne de la matrice X avec Y donne accès à la valeur du point central du bloc, celle de la seconde ligne de cette matrice avec Y donne accès à la valeur du point central mais pour la dérivée première de la courbe expérimentale et ainsi de suite jusqu'à la dernière ligne de la matrice qui fournit les valeurs pour la dérivée $(k-1)^{\text{ème}}$. En déplaçant le bloc d'une unité en une unité le long de cette courbe, on peut estimer tous ses points, à l'exception des m premiers et des m derniers, l'ensemble de valeurs obtenues représentant alors la courbe lissée. Les tables originales calculées par Savitzky et Golay comportaient des erreurs qui ont, par la suite, été corrigées par d'autres auteurs[10].

L'estimation des dérivées successives d'une courbe expérimentale présente un grand avantage. En particulier, les dérivées premières et secondes peuvent permettre d'évaluer la position d'un pic et celle des ses points d'inflexion dont on peut déduire la largeur à mi-hauteur. Ceci a été appliqué par certains auteurs[11][8], cependant, dans le cas où deux pics sont presque superposés, comme dans certaines de nos expériences, cette détermination est très difficile. Par ailleurs, nous avons pu constater que dans le cas de pics gaussiens, simulés à partir de l'équation générale d'une gaussienne, cette méthode conduit à des valeurs des dérivées premières et secondes relativement éloignées des valeurs réelles.

I-2) LES DECONVOLUTIONS DE PICS

En polarographie, comme dans les méthodes d'analyses spectrométriques, il est assez fréquent de se trouver dans des situations où des pics se superposent. Il est alors nécessaire, si l'on veut pouvoir les utiliser, de procéder à la déconvolution de ces pics. Il existe différentes approche de la déconvolution.

La première est basée sur le principe de l'affinement des pics[8][12]. On peut, en effet, considérer que dans les spectres obtenus expérimentalement divers facteurs liés aux milieux d'analyse et à l'appareillage entraînent un élargissement des pics. On cherche alors, par un traitement informatique approprié des données, à affiner ces pics et, ainsi, à améliorer leur résolution.

La seconde approche consiste, elle, à déterminer une courbe théorique se superposant le mieux possible à la courbe expérimentale (le plus souvent par ajustement)[11][13][8][14]. Cette courbe théorique se présente généralement sous la forme d'une somme de pics, ainsi son analyse permet de déterminer les paramètres des pics expérimentaux.

a) L'affinement des pics

Dans ce qui suit, l'ensemble des informations provient de la référence[8].

La base mathématique de cette méthode est la relation, dite relation de convolution

$$f^m = f' * B \quad (9)$$

où

- $f^m(e)$ est la fonction représentant la courbe expérimentale.
- $f'(e)$ est la fonction théorique libre des phénomènes d'élargissement.
- $B(e)$ est la fonction représentant les phénomènes d'élargissement.
- $*$ est le symbole du produit de convolution.

Dans le cas d'un polarogramme expérimental on utilise un nombre fini de points.

L'équation (9) peut alors s'écrire sous la forme matricielle

$$f^m = f' \cdot B \quad (10)$$

Le but de la déconvolution est alors de résoudre ces équations afin de déterminer la fonction f' . Différents problèmes interviennent lors de cette résolution. Tout d'abord, les méthodes de déconvolution amplifient le bruit de fond sur f' . Il est donc nécessaire de procéder par la suite au lissage de cette fonction. Mais surtout, les solutions de cette équation ne sont pas uniques, ce qui rend difficile la résolution rigoureuse d'un problème physique donné et laisse planer un doute sur la qualité des déconvolutions.

Il existe trois types de méthodes pour résoudre le problème mathématique posé :

*La méthode directe repose sur l'équation matricielle (10) et nécessite l'inversion de la matrice B

$$f^t = B^{-1}f^m \quad (11)$$

Elle n'est que très peu utilisée du fait des erreurs importantes introduites dans la fonction f^t .

*Les méthodes utilisant la Transformée de Fourier (FT) sont basées sur le fait que, dans l'espace des fréquences comme dans celui de Laplace, l'intégrale de convolution devient un simple produit algébrique. Donc, si l'on désigne par $\mathcal{F}f(x)$ la FT de la fonction $f(e)$, l'équation (9) peut s'écrire

$$\mathcal{F}f^m(x) = \mathcal{F}f^t(x) \mathcal{F}B(x) \quad (12)$$

d'où

$$\mathcal{F}f^m(x) / \mathcal{F}B(x) = \mathcal{F}f^t(x) \quad (13)$$

En appliquant alors la transformation de Fourier inverse, on peut déterminer la fonction $f^t(e)$. Les inconvénients de cette méthode résident essentiellement dans l'introduction, après traitement des données, d'un bruit de fond assez important dans la fonction $f^t(x)$, mais également dans la possibilité d'obtenir des solutions n'ayant pas de sens physique. Des procédés dérivés de cette base théorique ont été développés, en particulier un procédé utilisant une méthode des "moindres carrés généralisés" qui permet, dans le même temps, de calculer et de lisser la courbe $f^t(x)$.

*Les méthodes itératives. Elles reposent principalement sur la méthode originale de Van Cittert. Celle-ci se base sur l'affinage progressif d'une approximation D_j de la fonction f^t à l'aide de la formule itérative

$$D_i^j = D_i^{j-1} + (f_i^m - C_i^{j-1}) \quad (14)$$

où $C_i^{j-1} = D_i^{j-1} * B$.

Cette équation a été très employée et a permis de définir un schéma itératif meilleur quoique moins employé s'écrivant

$$D_i^j = D_i^{j-1} (f_i^m / C_i^{j-1}) \quad (15)$$

L'avantage de ce type de méthodes réside dans la facilité qu'elles présentent pour être informatisées et dans le fait que l'amplification du bruit y est moindre que pour les méthodes à TF.

b) La déconvolution par ajustement

Dans cette méthode, on réalise l'ajustement paramétrique d'une courbe théorique sur les données expérimentales. Par la suite, l'étude de cette courbe théorique ou bien le retraçage du polarogramme à partir de celle-ci permet d'avoir accès aux valeurs des potentiels et courants de pics. Cette approche, qui n'est pas de la déconvolution au sens mathématique du terme [8], est plus souvent utilisée sur des polarogrammes ou voltammogrammes tracés à l'aide de techniques différentielles

auxquelles elle est plus facilement applicable[14]. Elle pose cependant deux problèmes : la détermination de la "bonne" fonction théorique et l'initialisation de ses paramètres.

La fonction à ajuster est constituée en générale de la somme d'expressions représentant chacune un pic. Il existe différentes formes de ces expressions[11][13][14] et différentes façons de les utiliser. Gutknecht et Perone[11] ont utilisé une technique consistant à réaliser une bibliothèque de courbes théoriques ajustées lors de l'analyse de certains composés seuls. Par la suite, l'étude d'un mélange de ces composés se fait en ajustant sur le polarogramme final une fonction constituée de la somme de ces fonctions stockées en mémoire. Ceci nécessite cependant de connaître, à priori, la composition du mélange. Huang *et al*[13] ont, eux, défini une expression générale pour un pic voltammétrique. La fonction théorique à ajuster est alors la somme de:

L'expression générale utilisée autant de fois que le nombre de pics observés.

D'une expression représentant la ligne de base.

Là encore, certaines données doivent être connues à priori, en particulier le nombre de pics à déconvoluer. Mais dans tous les cas, la principale difficulté réside dans l'initialisation des paramètres de la fonction à ajuster. Comme nous avons pu le constater au cours de nos propres manipulations et comme il est référé dans la littérature[11][13][8], une mauvaise initialisation peut entraîner des problèmes de divergence ou de convergence vers des fonctions inappropriées. Cette difficulté provient également de la nature des paramètres à ajuster. Dans le cas présenté par Huang *et al*, ces paramètres sont directement ceux du polarogramme lui-même (potentiel et courant de pic) et ne sont pas aisés à estimer lorsque deux pics sont très intimement superposés. Dans d'autres cas les paramètres peuvent être encore plus difficile à évaluer, par exemple lors de l'étude de phénomènes cinétiques et la recherche du coefficient de transfert de charges (α) et la constante de vitesse hétérogène (k_s)[15].

En résumé, les méthodes de traitement des données expérimentales, si elles sont assez bien connues et ont été largement étudiées dans différents types de situations, ne sont pas toujours très faciles à appliquer. La déconvolution, en particulier, peut poser des problèmes de fiabilité des résultats obtenus ou sur leur signification physique. Quoiqu'il en soit, ces méthodes sont d'une grande importance pour avoir accès à des informations inaccessibles par d'autres moyens. S'il faut les regarder et les employer avec prudence, il ne faut cependant pas les négliger.

CONCLUSION

En conclusion de ce travail, nous avons obtenu, dans le cadre du procédé cérium, une méthode d'analyse possible. Certains tests restent encore à effectuer, notamment concernant la linéarité des réponses, mais ce travail devrait déboucher sur la rédaction d'un protocole d'analyse utilisable en routine par le laboratoire.

En ce qui concerne l'analyse du cobalt dans un acier inox, de nombreuses "pistes" ont été explorées pour déboucher sur le problème d'extraction liquide/liquide du fer(III). Le travail devrait se poursuivre, notamment avec le tributylphosphate.

Enfin, pour ce qui est du traitement des données, les problèmes d'initialisation des paramètres lors des déconvolutions par ajustements multiparamétriques ont donné lieu à une étude informatique visant à mettre en évidence, graphiquement, les phénomènes de divergence observés lors de nos essais.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G.C. Milner, "The principles and application of polarography", ed Longmans, London, 1957.
- [2] T.M. Kolthoff, J.J. Lingane, "Polarography", Vol 2, Interscience Publishers, New-York, 1952.
- [3] Metrohm Application-Bulletin n°114 e; "The polarographic determination of five metal ions (copper, cobalt, nickel, zinc and iron) in a single operation", 12-9-1977.
- [4] "Handbook of chemistry and physics", 67th edition, CRC Press Inc, Boca Raton, Florida, USA, 1986.
- [5] A. Vogel, "Quantitative inorganic analysis", Third edition, ed. Logmans, London, 1961.
- [6] P. Colmant, "Chimie générale et abrégé de chimie minérale", quatrième édition, AD. Wesmael-Charlier (S.A.), Namur, 1965.
- [7] D.R. Crow, "Polarography of metal complexes", Academic Press, London and New-York, 1969.
- [8] A.F. Carley, R. W. Joyner, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **16** (1979) 1-23.
- [9] A. Savitzky, M.J.E. Golay, *Anal. Chem.*, **36(8)** (1964) 1627-39.
- [10] J. Steinier, Y. Termonia, J. Deltour, *Anal. Chem.*, **44(11)** (1972) 1906-9.
- [11] W.F. Gutknecht, S.P. Perone, *Anal. Chem.*, **42(8)** (1970) 906-17.
- [12] R.G. Dromey, J.D. Morrison, J.B. Peel, *Chemical Physics Letters*, **23(1)** (1973) 30-33.
- [13] W. Huang, T.L.E. Henderson, A.M. Bond, K.B. Oldham, *Analytica Chimica Acta*, **304** (1995) 1-15.
- [14] L. Meites, L. Lampugnani, *Anal. Chem.*, **45(8)** (1973) 1317-23.
- [15] N.G. Elenkova, T.K. Nedelcheva, *J. Electroanal. Chem.*, **108** (1980) 239-44.

ANNEXES

ANNEXE N°1

Potentiels de réduction de différents complexes de Co^{2+}

Milieu	potentiel de réduction (V/ECS*)
0.1M KCl	-1.2
0.1 M Pyridine + 0.1 M chlorure de pyridinium	-1.07
1M KCSN	-1.03
1M NH_3 + 1M NH_4Cl	-1.3
1M KCN	-1.25

Potentiels de réduction de différents complexes de Co^{3+}

Milieu	Potentiel de réduction (V-ECS*)
1M NH_3 + 1M NH_4Cl	-0.53
0.35M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 0.2M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ + 1M oxalate de potassium	+0.2

*Electrode au Calomel Saturé.

Les informations sont tirées des références [1] et [2].

ANNEXE N°2

Différents complexants de l'ion Co^{3+}

L'ammoniaque : L



$[\text{L}][\text{H}]/[\text{HL}]$ pKa = 9.5 à 25°C	$[\text{ML}_6]/[\text{M}][\text{L}]^6$ pL = 35 à 30°C
---	---

L'éthylènediamine (EDA) : L



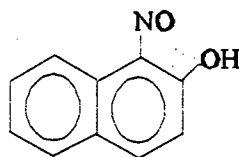
$[\text{L}][\text{H}]/[\text{HL}]$ pKa = 9.5 à 25°C	$[\text{ML}_3]/[\text{M}][\text{L}]^3$ pL = 48.69 à 25°C
$[\text{HL}][\text{H}]/[\text{H}_2\text{L}]$ pKa = 7.5 " "	

L'éthylèndiaminetétraacétique (EDTA) : L



[L][H]/[HL]	pKa = 10.2 à 25°C	
[HL][H]/[H ₂ L]	pKa = 6.2 " "	
[H ₂ L][H]/[H ₃ L]	pKa = 2.5 " "	[ML]/[M][L] pL = 41.4 à 25°C
[H ₃ L][H]/[H ₄ L]	pKa = 2 " "	

α -Nitroso- β -Naphthol : L



[L][H]/[HL]	pKa = 7.25 à 25°C	??????
-------------	-------------------	--------

ANNEXE N°3

Détails expérimentaux pour l'oxydation par les persulfates

Dans NH₃

Dans 10 ml de tampon NH₃:NH₄NO₃/ 1:1 (ph = 9.5), on introduit 100µl d'une solution de CoNO₃ 0.1mol/l. On ajoute ensuite 500µl d'une solution de K₂S₄O₈ 0.06mol/l et on chauffe à environ 60°C en agitant. Le chauffage peut entraîner une évaporation d'une partie de l'ammoniac et, ainsi, modifier le milieu. Cet effet est compensé en faisant buller dans la solution un flux d'oxygène passant dans une solution de NH₃ 25%, ce qui permet également de favoriser l'oxydation du Co(II).

Après 15 à 20 minutes on peut voir se développer une coloration rose. Après refroidissement de la solution à température ambiante le balayage en PID fait apparaître les deux pics présentés sur la figure n°2.

Dans les autres milieux

La manipulation s'effectue de la même façon que précédemment à la différence près que le bullage dans la solution de NH₃ 25% n'est plus nécessaire.

En milieu EDTA, l'ajout de Co(II) fait apparaître une couleur rosâtre à laquelle se substitue, après environ 15 minutes de chauffage et d'agitation une couleur violette très marquée.

L'injection de Co(II) dans les milieux EDA 0.2mol/l à pH 9.4 ou 7.5 provoque le développement d'une couleur jaune qui, peut à peut, vire au rosâtre. L'ajout de persulfates avec chauffage et agitation permet à cette couleur de se développer beaucoup mieux pour obtenir un rose plus marqué.

ANNEXE N°4

Mode opératoire de l'extraction à l'éther.

Préparation des solutions de simulation.

Dans un bécher de 50ml, on introduit :

*5.5ml de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.25mol/l.

*1.4ml de $\text{K}_2(\text{CrO}_4)$ 0.5mol/l.

*2.8ml de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.1mol/l.

*0.4ml de $\text{Co}(\text{NO}_3)$ 0.01mol/l.

puis 10.2ml de HCl 37%. On obtient un volume de 20.3ml.

Extraction à l'éther

On travaille sous une hotte bien ventilée et à l'abris, le plus possible, de la lumière extérieure.

On transvase la solution précédente dans une ampoule à décanter de 50ml en prenant soins de rincer le bécher avec 2 ou 3ml d'HCl 6.5N.

On ajoute alors 20ml d'éther diéthylique, on agite et on laisse décanter suffisamment longtemps pour laisser l'ensemble se refroidir (10 minutes environ). La phase aqueuse est récupérée dans une seconde ampoule à décanter pour être extraite une seconde fois; la phase étherée est récupérée dans un bécher propre. La première ampoule est rincée avec quelques ml d'HCl 6.5N et ce volume est ajouté à celui déjà versée dans la seconde ampoule.

On réalise ainsi quatre extractions successives. Après la quatrième, la phase aqueuse est récupérée dans un bécher de 100ml puis chauffée pour évaporer l'éther encore présent et pour réduire le volume jusqu'à moins de 10ml.

ANNEXE N°5

Potentiels de réduction de différents complexes du cuivre (potentiels de demi-vagues en polarographie classique)

Electrolyte support	$E_{1/2}/ECS^*$
0.1M KCl (HCl)	+0.04
1M KCl (HCl)	+0.04 -0.22
0.5M H ₂ SO ₄	0.00
1M HNO ₃	-0.01
1M NaOH	-0.42
0.5M Na tartrate (pH = 4.5)	-0.09
0.5M Na tartrate (pH = 9)	-0.12
0.5M Na tartrate + 0.1M NaOH	-0.4 -1.6
1M NH ₃ + 1M NH ₄ Cl	-0.24 -0.5

*Electrode au Calomel Saturé.
D'après Kolthoff et Lingane[2]

ANNEXE N°6

Formalisme matriciel de la théorie de Savitzky et Golay

Soit le vecteur $Y(n \times 1)$ représentant les données acquises lors d'une expérience et ϵ un vecteur $(n \times 1)$ constitué de nombres choisis aléatoirement et représentant une "fonction d'erreur", alors on peut écrire :

$$Y = D + \epsilon \quad (6-1)$$

où D est le vecteur $(n \times 1)$ les valeurs exactes provenant de l'expérience, libérées des erreurs aléatoires de mesures (c'est-à-dire du bruit de fond). D contient donc les valeurs de la courbe expérimentale lissée.

On peut supposer que l'on ait

$$D = X\theta \quad (6-2)$$

avec X une matrice $(n \times k)$ de coefficients connus ($n > k$) et θ un vecteur $(k \times 1)$ de paramètres. Alors, chaque valeur D_i du vecteur D peut s'exprimer à l'aide d'un polynôme de degrés $(k-1)$ et on a également

$$Y = X\theta + \epsilon \quad (6-3)$$

La réduction de l'écart entre Y et D par la méthode des moindres carrés nécessite de minimaliser la somme des carrés des écarts, c'est-à-dire l'expression

$$S = (Y - X\theta)' (Y - X\theta) \quad (6-4)$$

où le signe ' désigne la transposée d'une matrice.

La condition pour minimaliser S est que

$$(\partial S / \partial \theta) = 0$$

ce qui donne

$$2X'(Y - X\theta) = 0$$

d'où, en supposant que la matrice X n'est pas singulière, on obtient l'estimation de θ correspondant aux conditions des moindres carrés

$$\theta^e = (X'X)^{-1} X'Y \quad (6-5)$$

Considérons maintenant un ensemble de $2m+1$ points expérimentaux (m entier) allant de $-m$ à $+m$. On cherche à déterminer l'estimation de la valeur centrale du vecteur D ($D_{s,0}$). Si on écrit la matrice X sous la forme

$$X = \begin{vmatrix} 1 & (-m)^1 & \dots & (-m)^{k-1} \\ 1 & 0 & & 0 \\ 1 & (+m)^1 & \dots & (+m)^{k-1} \end{vmatrix} \quad (6-6)$$

alors

$$D_{s,0} = \theta_1^e \quad (6-7)$$

De même, quelque soit p compris entre 1 et $k-1$, on peut calculer l'estimation de la dérivée $p^{\text{ème}}$ de D pour la valeur centrale du bloc de points choisis selon l'expression

$$(\partial^p D_s / \partial x^p) = p! \theta_{p+1}^e \quad (6-8)$$

Ces calculs montrent donc que l'on peut estimer la valeur centrale de la courbe lissée et de ses dérivées simplement en multipliant le vecteurs des données Y par la matrice T

$$T = (X'X)^{-1} X' \quad (6-9)$$

D'après Steinier *et al.* [10]

**LES METHODES IMPULSIONNELLES
D'ANALYSE : APPLICATION A LA
CARACTERISATION DE LA
REVERSIBILITE DES REACTIONS
ELECTROCHIMIQUES**

Travail bibliographique préparatoire

**Sébastien POIRIER
ENSCR (RENNES)**

**Maître de Stage : André RAHIER
SCK•CEN (MOL)**

Février - juin 1996

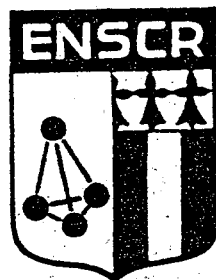
E.N.S.C.R.

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Rapport bibliographique

présenté par **Sébastien POIRIER**

Elève ingénieur de 3^{ème} année
Option Méthodologies d'Analyses
1995 - 96



**LES METHODES IMPULSIONNELLES D'ANALYSE : APPLICATION
A LA CARACTERISATION DE LA REVERSIBILITE DES REACTIONS
ELECTROCHIMIQUES**

Maître de stage **M. André RAHIER**

Directeur d'option : **P. André DARCHEN**

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
A - LES METHODES IMPULSIONNELLES	2
<u>I - LA POLAROGRAPHIE IMPULSIONNELLE NORMALE (PIN)</u>	2
I-1) Présentation générale	2
I-2) Théorie	2
<i>a) LES SYSTÈMES RÉVERSIBLES</i>	<i>3</i>
<i>b) LES SYSTÈMES IRRÉVERSIBLES</i>	<i>4</i>
I-3) Etude expérimentale de la réversibilité des réactions à l'électrode	4
<u>II - LA POLAROGRAPHIE IMPULSIONNELLE DIFFERENTIELLE (PID)</u>	5
II-1) Présentation générale	5
II-2) Théorie	5
<i>a) LES SYSTÈMES RÉVERSIBLES</i>	<i>6</i>
<i>b) LES SYSTÈMES QUASI-RÉVERSIBLES ET IRRÉVERSIBLES</i>	<i>6</i>
II-3) Etude expérimentale de la réversibilité des réactions à l'électrode	7
II-4) Influence des réactions chimiques couplées	8
<u>III - LES METHODES VOLTAMMETRIQUES</u>	9
III-1) Voltammétrie impulsionnelle normale différentielle	9
III-2) Voltammétrie cyclique à impulsions en créneaux (CSWV)	9
B - DONNEES EXPERIMENTALES POUR L'ANALYSE DE QUELQUES ELEMENTS	10
I - <u>LE CERIUM</u>	10
II - <u>LE CHROME</u>	10
III - <u>LE FER</u>	10
IV - <u>LE COBALT</u>	11
V - <u>LE NICKEL</u>	11
VI - <u>L'ALUMINIUM</u>	11
VII - <u>LE PLOMB</u>	12
 CONCLUSION	 13
 BIBLIOGRAPHIE	 14

INTRODUCTION

Les méthodes polarographiques et voltammétriques impulsionnelles ont été développées par Barker[1] en extension de ses travaux sur les modes polarographiques à courants alternatifs. Ces techniques sont aujourd'hui variées : polarographie impulsionnelle normale, polarographie impulsionnelle différentielle, voltammétrie à impulsions en créneaux (square waves voltammetry), voltammétrie impulsionnelle normale-différentielle, etc... Elles sont couramment utilisées pour l'analyse de composés organiques et inorganiques, mais également pour l'étude des mécanismes électrochimiques. Elles permettent en particulier de déterminer le degrés de réversibilité d'une réaction électrochimique ainsi que de calculer les valeurs de ses paramètres cinétiques (coefficient de transferts de charge : α ; constante hétérogène de vitesse : k_s).

Le but de ce rapport est donc de présenter certaines de ces méthodes impulsionnelles et de rassembler des informations sur la façon dont ces méthodes peuvent être utilisées pour étudier la réversibilité d'un phénomène électrochimique.

divers renseignements concernant l'analyse par polarographie des éléments fer, plomb, chrome, cérium, nickel, aluminium et cobalt y seront également regroupés.

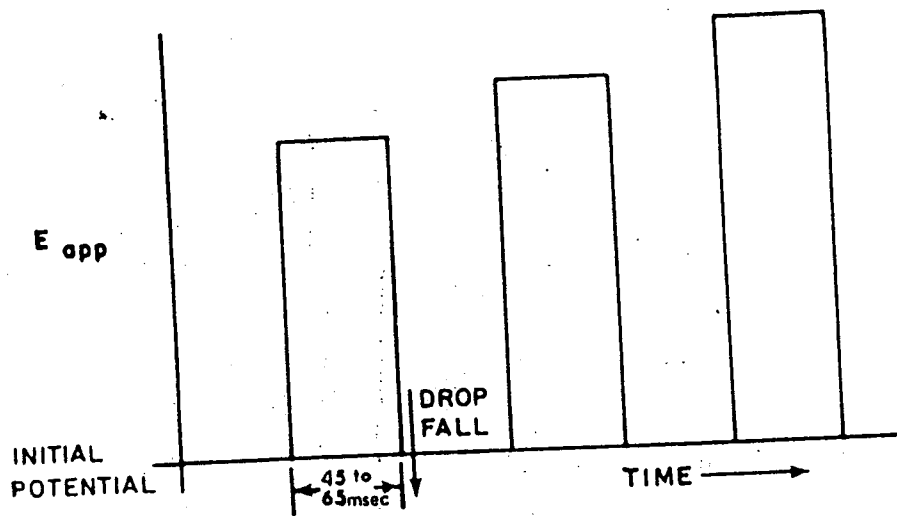


figure n°1 : Forme du potentiel appliqué en PIN.

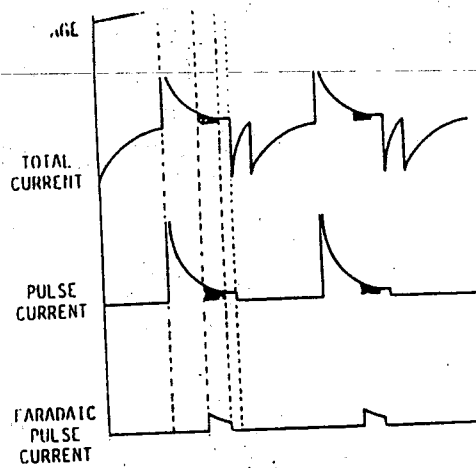


figure n°2 : Evolution des différentes formes de courants en PIN.

A - LES METHODES IMPULSIONNELLES

I - LA POLAROGRAPHIE IMPULSIONNELLE NORMALE (PIN)

I-1) Présentation générale:

Son principe consiste à appliquer à l'Electrode à Goutte de Mercure (EDG) des impulsions de potentiel de durée allant de 40 à 60 ms et d'amplitudes croissantes en se déplaçant vers les potentiels négatifs, (cf. figure n° 1)

Deux types de PIN peuvent être distingués selon la façon dont le courant est échantillonné [2]:

- Soit l'intensité est mesurée dans un laps de temps donné avant la fin de l'impulsion.

- Soit deux mesures sont réalisées. L'une avant l'impulsion, l'autre juste avant la fin de l'impulsion. On réalise ensuite la différence entre ces deux mesures.

La première méthode permet de limiter la partie capacitive du courant mesuré (cf. fig 2). Cependant, le second mode de PIN est plus précis car il élimine cette partie capacitive en soustrayant les deux courants.

I-2) Théorie

La théorie de la PIN a été étudiée par différents auteurs [2][3][4], mais dans tous les cas, les hypothèses de départ sont les mêmes. L'électrode à goutte de mercure est considérée comme une électrode plane de surface croissante (expanding planar electrode) et la solution ne contient qu'un réactif (espèce électroactive). Le processus électrochimique sera contrôlé par la diffusion des espèces Ox et Red.

Si l'on considère la réaction à l'électrode désignée par



les calculs sont basés sur deux types d'équations :

- les équations de diffusion des espèces Ox et Red [2][3]

$$(\delta C_j \delta t) = D_j (\delta^2 C_j \delta z^2) + (2z/3t) (\delta C_j \delta z) \quad (2)$$

où les paramètres D_j sont les coefficients de diffusion des deux espèces et C_j représente les concentrations de ces espèces à la distance z de l'électrode au temps t . De plus, les conditions limites sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Si } z \rightarrow \infty \text{ et } t = 0, C_O = C^0 \text{ et } C_R = 0 \\ \text{Pour } z = 0, D_O (\delta C_O \delta z) + D_R (\delta C_R \delta z) = 0 \end{aligned}$$

- la relation classique de la cinétique des phénomènes électrochimiques aux électrodes[3]

$$i = nFA \{k_1 C_O^S - k_2 C_R^S\} \quad (3)$$

avec

C_O^S et C_R^S les concentrations respectivement de Ox et Red à la surface de l'électrode.

A est la surface de l'électrode. $A = 0,85m^{2/3}t^{2/3}$, m = flux de mercure (mg/s), t = durée de vie de la goutte (s).

F le nombre de Faraday.

de plus

$$k^d = k_s \exp [-(\alpha nF/RT)(E - E^\circ)] \quad (4)$$

$$k^r = k_s \exp [\{(1 - \alpha)nF/RT\}(E - E^\circ)] \quad (5)$$

où

k_s est la constante standard de vitesse de la réaction (valeur relative à la cinétique de transfert de charge).

E° le potentiel standard de la réaction (1).

α le coefficient de transfert de charge.

On considère une électrode à goutte de mercure tombante. Au temps τ après l'apparition de la goutte, on applique une impulsion de potentiel et on mesure le courant au temps $\tau + tm$.

On désignera dans la suite les paramètres de la façon suivante

$$0 < t < \tau \quad E = E_1, i = i_1, k^d = k_1^d, k^r = k_1^r$$

$$\tau < t \quad E = E_2, i = i_2, k^d = k_2^d, k^r = k_2^r$$

Si le potentiel E_2 est suffisamment supérieur à la valeur pour laquelle la réaction de réduction de Ox a lieu à l'électrode, alors la courant faradique est négligeable et on a [2]

$$i_2 = nFC^O A \sqrt{D / \pi tm \left[\frac{1}{1 + P_2} \right]} \quad (6)$$

avec

$P_2 = \exp(nF/RT)(E_2 - E_{1/2}^r)$, $E_{1/2}^r$ étant le potentiel de demi-vague du système considéré comme réversible.

et C^O la concentration de l'Ox au coeur de la solution.

Cette relation correspond au cas d'une réaction réversible, elle peut être généralisée à l'ensemble des systèmes sous la forme[3]

$$i_2 = nFC^O A \sqrt{D / \pi tm \left[\frac{1}{1 + P_2} \right]} \Phi(\sigma_2 t^{1/2}) \quad (7)$$

où

$\Phi(\sigma_2 t^{1/2})$ est une fonction du temps et de σ_2 avec

$$\sigma_2 = (k_2^d/D_o^{1/2}) + (k_2^r/D_R^{1/2}) \quad (8)$$

Lorsque E_2 devient plus négatif que $E_{1/2}^r$, la réaction cathodique a lieu à l'électrode. Les variations de i en fonction E_2 peuvent alors être décrites pour les systèmes réversibles et irréversibles

a) LES SYSTÈMES RÉVERSIBLES

Dans le cas des systèmes réversibles, on retrouve bien entendu la relation (6) reliant i à E_2 . Pour des valeurs de ce potentiel beaucoup plus petites que $E_{1/2}^r$, le paramètre P_2 s'annule. Le courant tend alors vers le courant limite de diffusion pour des réactions sur une électrode plane stationnaire défini par Cottrell et dont l'expression est [2][3][4]

$$(i_d)_{Cott} = nFAC^O D_o^{1/2} / (\pi tm)^{1/2} \quad (9)$$

Ce courant limite de diffusion peut être comparé à celui obtenu en polarographie classique. Celui-ci, défini par Ilkovic, s'écrit [2][3][4]

$$(i_d)_{Ilk} = (7/3)^{1/2} n F A C^O D_O^{1/2} / (\pi t)^{1/2} \quad (10)$$

où t est le temps de chute de la goutte de mercure.

Le rapport $(i_d)_{Cott} / (i_d)_{Ilk}$ permet d'évaluer le gain de sensibilité entre les deux méthodes. Dans les conditions générales d'expérimentation, on a $\tau = 4$ s et $t_m = 50$ ms. Ce rapport est alors de l'ordre de 6 - 7 [3][4]. Le gain de sensibilité n'est donc pas négligeable.

Une autre possibilité pour modéliser ce types de systèmes consiste à exprimer E_2 en fonction de $x = i_2 / (i_d)_{Cott}$ [2][3]. On obtient alors la relation

$$E_2 = E'_{1/2} - (RT/nF) \ln[x/(1-x)] \quad (11)$$

caractéristique de la réversibilité des réactions à l'électrode.

b) LES SYSTÈMES IRRÉVERSIBLES

Ces systèmes peuvent également être caractérisés par une relation entre E_2 et x . A partir des travaux de Oldham et Parry[5], l'équation suivante a été obtenue [2][3]

$$E_2 = E^* - (RT/cnF) \ln x \left[\frac{1,75 + x^2(1+P_2)^2}{1 - x(1+P_2)} \right]^{1/2} \quad (12)$$

avec

$$E^* = E'_{1/2} + (RT/cnF) \ln \left[4k_s t_m^{1/2} / (3D)^{1/2} \right] \quad (13)$$

et

$$D = D_O^{1-\alpha} D_R^\alpha \quad (14)$$

où D_O et D_R sont respectivement les coefficients de diffusion de Ox et Red.

Une expression différente, mais tendant vers les mêmes valeurs numériques quand α tend vers zéro, a été proposée par Camacho et Avila [6]

$$E^* = E'_{1/2} + (2,303RT/cnF) \log \{ 1,78(Dt_m)^{1/2} k_s (1 - 0,348\alpha) \} + (2,303RT/2cnF) \log \{ 0,5 - f(\alpha) \} \quad (15)$$

avec

$$f(\alpha) = (0,36 + 0,292\alpha) / (1 - 0,348\alpha) \quad (16)$$

I-3) Etude expérimentale de la réversibilité des réactions à l'électrode

A partir des équations théoriques présentées plus haut, des méthodes d'évaluation qualitatives et quantitatives de la réversibilité des systèmes sont proposées par les auteurs.

Le caractère réversible du système peut facilement être mis en évidence à l'aide de l'équation (11) en traçant E_2 en fonction de $\log[x/(1-x)]$. La courbe obtenue doit alors être une droite de pente RT/nF et coupant l'axe des abscisses pour $E_2 = E'_{1/2}$.

Une autre méthode pratique consiste à utiliser le mode *Polarographie pulsée à balayage inverse* (scan reversal pulse polarography). Ici, la réduction précédemment effectuée est suivie d'un déplacement vers les potentiels positifs. Pour un système réversible on observera un courant d'oxydation limite (i_{ox}) tel que

$$(i_d)_{Cott} / (i_{ox}) = [1 - (7t_m / (3t + 7t_m))^{1/2} + (7t_m / 3t)^{1/2}]^{-1} \quad (17)$$

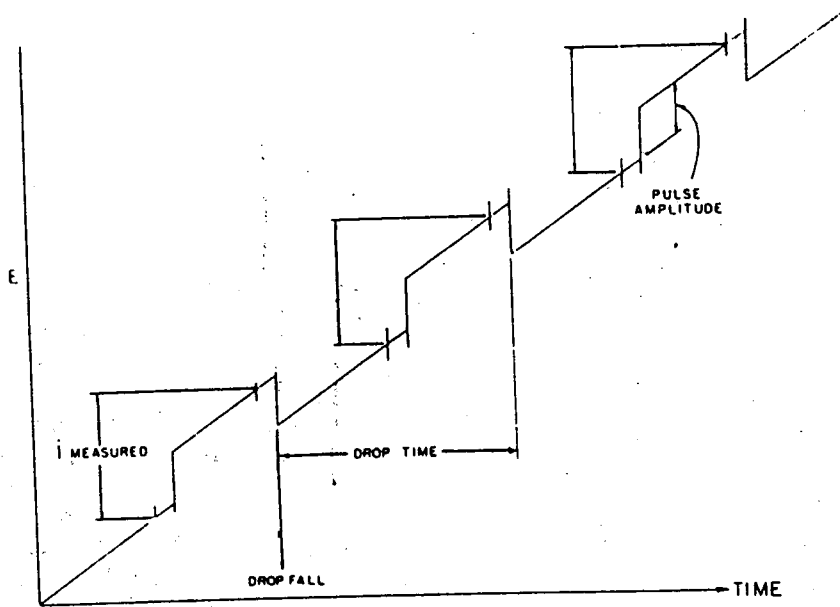


figure n°3 : Forme du potentiel appliqué en PID.

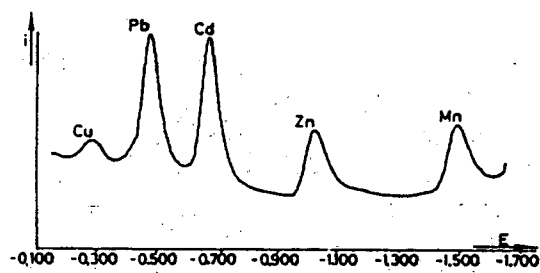


figure n°4 : Détermination de traces dans une solution de chlorure de sodium de haute pureté en PID.

a) LES SYSTÈMES RÉVERSIBLES

Pour ces systèmes, Birke[9] propose, pour la différence entre les deux courants mesurés, l'expression

$$\Delta i = nFAD_0^{1/2}C^0 \left\{ [(\tau + t_m)^{2/3}(1 - \sigma^2)P_i/\pi^{1/2}(1 + P_i)(1 + \sigma^2 P_i)] + [(\tau + t_m)^{1/6} - \tau^{1/6}]/[(3/7)^{1/2}(1 + P_i)] \right\} \quad (20)$$

où P_i a été défini plus haut et $\sigma^2 = \exp(nF\Delta E/RT)$ avec $\Delta E = E_2 - E_1$.

Cette équation correspond également au cas limite, pour une réaction réversible, d'un modèle plus général présenté par Aoki et Osteryoung[8]. Matsuda[3] suggère, quand à lui, une autre forme pour Δi

$$\Delta i = (i_d)_{\text{Cott}} \left\{ \sinh(\Delta\zeta/2)/[\cosh(\zeta_m) + \cosh(\Delta\zeta/2)] \right\} \quad (21)$$

avec

$$\Delta\zeta = (nF/RT)(E_1 - E_2)$$

et

$$\zeta_m = (nF/RT)(E_1/2 + E_2/2 - E'_{1/2}).$$

Bien que (20) et (21) soient différentes, elles permettent toutes deux de montrer que le courant de pic Δi_p correspondant au maximum de Δi apparaît pour

$$E_1 = E_p = E'_{1/2} - \Delta E/2 \quad (22)$$

De plus, le rapport $\Delta i_p/i_d$ augmente avec l'amplitude de l'impulsion.

b) LES SYSTÈMES QUASI-RÉVERSIBLES ET IRRÉVERSIBLES

Dans ce cas, les relations $i=f(E)$ sont beaucoup plus complexes. On peut cependant retenir que l'équation (22) n'est plus valable. Il est, par ailleurs, intéressant de regarder l'évolution théorique des paramètres cinétiques dans ce cas.

Lorsque k_s diminue, le potentiel correspondant à Δi_p se déplace vers les valeurs négatives [9][3][8] et la valeur de $\Delta i_p/i_d$ diminue également. Pour des calculs effectués dans les conditions classiques où $\alpha = 0,5$, $D_O = D_R = 10^{-5}$ cm²/s et $t_m = 0,05$ s, cette valeur commence à décroître pour $k_s = 10^{-2}$ cm/s, et atteint sa limite pour $k_s = 10^{-4}$ cm/s[8][9]. On peut alors définir de façon indicative la nature du système à partir de ces valeurs. Ainsi, on a un système réversible pour $k_s > 10^{-2}$ cm/s, un système quasi-réversible pour 10^{-4} cm/s $< k_s < 10^{-2}$ cm/s et un système irréversible pour $k_s < 10^{-4}$ cm/s (cf. figure n° 5). Dans ces mêmes conditions, le potentiel diminue de 59 mv par $\log(k_s)$ [3][9].

Un autre facteur intéressant à prendre en compte en PID est la largeur du pic à mi-hauteur (LMH) définie comme la différence entre les deux potentiels pour les quels $\Delta i = \Delta i_p/2$. La LMH évolue de façon inverse au potentiel et à $\Delta i_p/i_d$. Elle augmente avec l'irréversibilité du système puis reste constante dans la zone irréversible[3][9]. Cependant, l'augmentation relative de la LMH est inférieure à la diminution relative de $\Delta i_p/i_d$ [8].

L'influence de α sur la forme du pic est plus difficile à visualiser car il intervient de façon très compliquée dans les équations théoriques[3].

A partir de la théorie, comme en PIN, les auteurs proposent des méthodes expérimentales d'étude et de quantification des paramètres cinétiques.

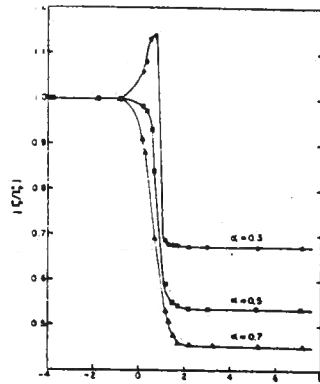


figure n°6 : Effet du coefficient de transfert de charges sur les courbes $\left| \frac{\Delta i_p^a}{i_p^c} \right|$ en fonction de $-\log[k_s(D_O/D_R)^{\alpha/2}(t_m/D_O)^{1/2}]$ $\Delta E = \pm 50$ mV, $D_O = D_R = 10^{-5}$ cm²s⁻¹.

II-3) Etude expérimentale de la réversibilité des réactions à l'électrode

Birke [10] propose une méthode expérimentale simple basée sur un premier balayage des potentiels dans le sens cathodique, puis en retour un balayage dans le sens anodique. On mesure alors les deux courants de pics Δi_p^a et Δi_p^c ainsi que les potentiels correspondants E_p^a et E_p^c . Un premier diagnostic qualitatif peut ensuite être rendu à l'aide du tableau n° 1.

Pour une approche plus quantitative, il est suggéré de tracer différentes courbes montrant l'évolution de $|\Delta i_p^a / \Delta i_p^c|$ en fonction de $-\log[k_S(D_O/D_R)^{\alpha/2}(t_m/D_O)^{1/2}]$ en prenant les valeurs appropriées de D_O et D_R . On fixe α puis on fait varier k_S dans un intervalle donné, on recommence l'opération pour différentes valeurs de α (cf. figure n° 6). Lorsque la courbe passe par la valeur expérimentale de $|\Delta i_p^a / \Delta i_p^c|$ on a déterminé la valeur du coefficient de transfert de charge du système. Il reste alors à calculer k_S , simplement à partir de la valeur de $-\log[k_S(D_O/D_R)^{\alpha/2}(t_m/D_O)^{1/2}]$ correspondant à l'abscisse de ce point expérimental.

type de système	critères à prendre en compte
<i>réversible</i>	$E_p^a - E_p^c = \Delta E $ $ \Delta i_p^a / \Delta i_p^c = 1$
<i>quasi-réversible</i>	$E_p^a - E_p^c < \Delta E $ $ \Delta i_p^a / \Delta i_p^c < 1$ pour $\alpha \geq 0,5$ $ \Delta i_p^a / \Delta i_p^c > 1$ pour $\alpha < 0,5$
<i>irréversible</i>	$E_p^a - E_p^c \approx \Delta E $ $ \Delta i_p^a / \Delta i_p^c < 1$

tableau n°1 critères relatifs aux différents systèmes en PID

Le même auteur présente une méthode plus compliquée et plus calculatoire[9] nécessitant l'écriture d'un programme informatique et basée sur une itération.

Aoki et Osteryoung [8] proposent une méthode de diagnostic applicable aussi bien à une électrode à goutte tombante qu'à une électrode stationnaire. Les critères utilisés sont résumés dans le tableau n°2.

type de système	$\Delta i_p = at_m^{1/6} + b$ (goutte tombante)	ou $\Delta i_p = a\tau^{1/2} + b$ (électrode plane stationnaire)
<i>réversible</i>	a indépendant de τ b = 0	
<i>quasi-réversible</i>	a et b dépendants de τ et τ/t_m b \neq 0	
<i>irréversible</i>	a indépendant de τ/t_m dépendant de τ b = 0 pour τ constant	

tableau n°2 : critère de réversibilité en PID selon Aoki et Osteryoung

III - LES METHODES VOLTAMMETRIQUES

Les méthodes voltammétriques sont caractérisées par rapport aux méthodes polarographiques par le fait qu'elles utilisent une électrode stationnaire. Il existe là aussi différentes techniques utilisant des échelons de potentiel et des modes différentiels. Le cas de la voltammétrie impulsionnelle différentielle appliquée au diagnostic de la réversibilité a déjà été abordé (tableau n° 2). Dans la suite, on s'intéressera surtout à deux méthodes : la voltammétrie impulsionnelle normale différentielle (differential normal pulse voltammetry) et la voltammétrie cyclique à impulsions en créneaux (cyclic square wave voltammetry : CSWV)

III-1) Voltammétrie impulsionnelle normale différentielle

Cette technique correspond à un mode très particulier d'application des potentiels. Comme en PIN, celui-ci évolue par échelons d'amplitudes croissantes E dans le sens cathodique. Cependant, à chacun de ces échelons s'ajoute un échelon d'amplitude supérieure $E + \Delta E$ (cf. figure n°7). Le courant est échantillonné avant la seconde impulsion et à la fin de celle-ci comme en PID.

Les travaux effectués sur cette méthode par Aoki et Osteryoung[12] aboutissent aux principales relations courant - temps - potentiel. On a ainsi un courant limite de diffusion de la forme

$$i_d = nFAC^0D_0^{1/2}[\pi(t_2 - t_1)]^{1/2} \quad (24)$$

où t_1 et t_2 sont les durées respectives de la première et de la seconde impulsion.

De plus, les pics obtenus par la différence entre les deux courants mesurés $\Delta i = i_1 - i_2$ présente une asymétrie (cf. figure n° 8). La valeur asymptotique atteinte s'exprime par

$$\Delta i / i_d \rightarrow [(t_2 - t_1)/t_2]^{1/2} - [(t_2 - t_1)/t_1]^{1/2} \quad (25)$$

Enfin, il apparaît que pour des valeurs de ΔE suffisamment faibles la forme du pic se confond avec une vague de PIN. [12]

L'étude de l'évolution des courbes courant-potentiel en fonction des paramètres cinétiques présente des analogies avec la PID. En effet, comme dans cette dernière technique, le courant de pic diminue quand k_s décroît dans le domaine quasi-réversible (défini par les auteurs tel que $0,1 < k_s(t_1/D_0)^{1/2} < 10$) puis reste constant dans le domaine irréversible. Enfin, le potentiel de pic décroît linéairement lorsque k_s augmente jusqu'à une valeur limite. Le potentiel E_z pour lequel Δi est nul et tel que $E_z < E_p$ évolue de la même façon. Aoki et Osteryoung fournissent par ailleurs quatre relations reliant chacune une des caractéristiques étudiées plus haut aux paramètres cinétiques, ce qui permet de mesurer ces derniers expérimentalement.

III-2) Voltammétrie cyclique à impulsions en créneaux (CSWV)

Dans cette technique, E croît de sa valeur initiale à sa valeur finale par créneaux successifs, puis décroît de la même façon jusqu'au potentiel de départ (cf. figure n° 9). La réponse du système correspond à la différence entre les courants indiqués sur la figure. Cette réponse a la forme d'un pic pour le balayage direct et un autre pour le retour. Ces deux pics sont orientés dans le même sens (cf. figure n° 10). L'intérêt de ce mode de voltammétrie réside dans sa grande vitesse de balayage et sa grande sensibilité.

Cette méthode offre un moyen très simple de déterminer la réversibilité d'une réaction[14]. Si le système est réversible, les potentiels du pic direct et du pic de retour sont confondus. En cas d'adsorption du produit de la réaction sur l'électrode, l'amplitude du pic de retour sera inférieure à celle du pic direct.

B - DONNEES EXPERIMENTALES POUR L'ANALYSE DE QUELQUES ELEMENTS

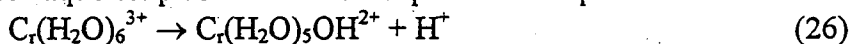
Dans cette partie, des données relatives à l'analyse par polarographie des éléments Ce, Cr, Ni, Co, Fe, Al et Pb vont être présentées. Toutes les informations suivantes sont tirées des références [15] et [16].

I - LE CERIUM

La réduction du cérium(II) en cérium métallique a été observée avec du sulfate de cérium pur à -1,97 V par rapport à l'électrode à calomel saturé (ECS). Ceci est en accord avec le potentiel standard du couple Ce(II)/Ce égal à -1,924 par rapport à la ECS. Le potentiel d'oxydation du couple cérium(IV)/cérium(II) est très élevé et supérieur au potentiel de dissolution anodique du mercure. Le courant limite de diffusion de la réduction peut être observé sans imposer de tension à l'électrode. Cette réduction a pu être utilisée sur un électrolyte support constitué d'acide sulfurique 0,5 N.

II - LE CHROME

On s'intéressera aux formes Cr^{+3} , Cr^{+2} et chrome métallique. La réduction du chrome(III) à l'électrode à goutte de mercure se déroule en deux étapes. Dans un électrolyte support de 0,1 M de chlorure de potassium le premier potentiel de demi-vague est de -0,91 V par rapport à l'ECS et le second de -1,47 V. La première vague est due à la réduction du chrome(III) en chrome(II). la seconde correspond à la fois à la réduction du chrome(II) en chrome métallique et à la réduction des ions H^+ libérés par le premier processus selon la réaction présentée plus bas. De ce fait, cette seconde vague est plus de deux fois supérieure à la première.



Pour 1 mM de chlorure de chrome(III) dans 0,5 M de chlorure de potassium, ce courant dû à l'hydrogène est du même ordre que le courant de diffusion de la première étape. De ce fait, la seconde étape ne pourra pas être utilisée à des fins analytiques.

Le pH a bien entendu une importante influence sur ces deux réductions consécutives. Le pH normal résultant de la réaction (26) est de l'ordre de 3-4. Si on se place à un pH plus acide, La seconde vague augmente du fait de la réduction des protons apportés. Si on se place à un pH plus basique, la première vague diminue considérablement et une troisième vague apparaît à -1,7 V par rapport à l'ECS.

La première vague du chrome(III) étant en avance de 0,4 V sur celle du fer(II), l'analyse de faibles quantités du premier peut être réalisée en présence de fortes quantités du second.

Les remarques précédentes concernant un électrolyte support de chlorure de potassium sont également valables pour les chlorures d'ammonium, baryum, lithium ou calcium et les solutions de perchlorates de sodium.

III - LE FER

Le potentiel standard du couple fer(III)/fer(II) (+ 0,51 V par rapport à l'ECS) est supérieur de 0,4 V au potentiel de dissolution anodique du mercure. On peut donc observé le courant limite de réduction des ions ferriques à l'EGM sans lui appliquer de potentiel. Ce phénomène est suivi de la vague de réduction des ions ferreux en fer métallique qui doit

préférentiellement être utilisée pour l'analyse. Pour cette réaction le potentiel de demi-vague dépend de l'électrolyte support : de -1,3 V par rapport à l'ECS dans les chlorures d'éléments alcalins et alcalino-terreux à -1,5 V dans les perchlorates. Ces valeurs sont inférieures de 0,6 à 0,8 V à celle du potentiel standard du couple fer(II)/fer(0). La valeur du potentiel de demi-vague dépend également de la concentration de l'ion. Ainsi, dans un milieu de perchlorate d'ammonium 1 M, ce potentiel passe de -1,48 V par rapport à l'ECS pour 0,1 mmol/l d'ions ferreux à -1,44 V pour 10 mmol/l.

Le pH a une grande importance dans l'analyse polarographique du fer. En effet, le potentiel de réduction des ions ferreux étant proche de celui des ions H^+ , la réaction de ces derniers peut masquer celle du fer. Il est donc préférable de travailler à $pH > 5$ et en dessous du pH de précipitation des hydroxydes de fer.

IV - LE COBALT

Dans des électrolytes supports de 0,1 M de chlorure de potassium ou de baryum, les ions cobalt(II) Co^{2+} sont réduits à un potentiel de demi-vague de -1,20 V par rapport à l'ECS. Cette vague est bien définie et se situe entre celles du zinc et du manganèse.

Pour le dosage de Co^{3+} , des interférences peuvent apparaître avec les éléments fer, nickel, cuivre ou zinc. Il faudra donc soit éliminer ces éléments par précipitation, soit utiliser un milieu complexant d'oxalate de potassium. Dans ces conditions en effet, la réduction du complexe trioxalate-cobalt(III) débute à +0,2 V par rapport à l'ECS, avant les réductions des complexes des éléments cités plus haut.

V - LE NICKEL

Dans des électrolytes non complexants tels que les nitrates, chlorures et perchlorates d'éléments alcalins l'ion Ni^{2+} est réduit avec un potentiel demi-vague de -1,1 V par rapport à l'ECS. Cette réduction est irréversible comme le laisse penser le potentiel standard du couple $Ni^{2+} - Ni$ égal à -0,5 V par rapport à l'ECS et la vague obtenue présente une pente très faible. Ce potentiel de demi-vague augmente avec la température et avec l'ajout de chlorures dans la solution ce qui s'explique par la formation de complexes entre les chlorures et les ions nickel(II), la réduction de ces complexes présentant un caractère plus réversible. En milieu ammoniacal, la réduction du nickel produit une vague de forme plus classique. Avec 1 M d'ammoniaque et 0,2, 1 et 3 M de chlorure d'ammonium les potentiels de demi-vague sont respectivement de -1,06, -1,09 et -1,12 V par rapport à l'ECS.

Dans des électrolytes composés de 1 M de chlorure de potassium + 0,5 M de pyridine ou bien de 1 N de thiocyanate de potassium, les potentiels de demi-vague du nickel, respectivement de -0,78 et -0,70 V par rapport à l'ECS, sont idéalement placés pour le dosage de cet élément en présence de grandes quantités de cobalt.

VI - L'ALUMINIUM

Le potentiel de demi-vague de l'aluminium dans un électrolyte support de 0,05 N de chlorure de baryum est de -1,75 V par rapport à l'ECS. De ce fait, en présence de trop grande quantités de baryum, sodium ou potassium, cette vague n'est pas très visible et il est préférable d'utiliser des sels de lithium ou d'ammonium quaternaire.

De plus, la réduction de l'aluminium est précédée de celle des ions H^+ et bien que les vagues soient séparées, une trop forte concentration de ces ions masque complètement la réaction des ions Al^{3+} . L'analyse polarographique de cet élément dépend donc beaucoup du pH. Celui-ci ne doit pas être trop basique pour éviter la précipitation des hydroxydes d'aluminium. Mais il ne doit pas, non plus, être inférieur au pH "naturel" dû à la réduction des

ions Al^{3+} et défini pour les chlorures d'aluminium par la relation : $pH = 2,65 - 0,54 \log C$. L'ajustement du pH ne peut pas être réalisé à l'aide de tampons composés d'acides faibles. Ceux-ci, en effet, produisent des vagues de réduction des ions H^+ très larges qui recouvrent complètement celle de l'aluminium. Il faut en fait commencer par acidifier le milieu avec de l'acide sulfurique, chlorhydrique ou perchlorique (jusqu'à $pH = 1$ à 3), puis ajuster le pH avec de l'hydroxyde de lithium.

VII - LE PLOMB

Le plomb possède des propriétés chimiques et électrochimiques très favorables à son analyse par polarographie dans différents électrolytes support. Certains des potentiels de demi-vague observés expérimentalement sont regroupés dans le tableau n°4. Les vagues polarographiques du plomb sont très nettes et bien définies et correspondent parfaitement au profil d'un système réversible. En milieu basique (soude de $0,01$ à $0,5$ M), le potentiel de demi-vague varie linéairement avec le pH. Dans un milieu basique contenant des tartrates, la réduction du plomb nécessite une surtension assez importante ($0,4$ V).

électrolyte support	$E_{1/2} / ECS$
0,1 M Cl (ou Cl)	-0,396
1 M Cl (ou Cl)	-0,435
1 M HNO_3	-0,405
1 M N_2OH	-0,755
0,5 M tartrate, $pH = 4,5$	-0,48
0,5 tartrate, $pH = 9$	-0,50
0,5 tartrate + 0,1 M N_2OH	-0,75

tableau n°4 : potentiels de demi-vague du plomb dans différents électrolytes

CONCLUSION

Comme on a pu le voir, les différentes méthodes impulsives permettent d'avoir accès au degré de réversibilité d'une réaction électrochimique. Certains auteurs proposent des moyens graphiques simples pour obtenir ces informations, d'autres présentent des solutions plus complexes nécessitant l'utilisation de l'outil informatique. De plus, il est possible de prendre en compte des couplages éventuels de cette réaction électrochimique avec des réactions chimiques intervenant avant ou après le phénomène électrochimique, ou bien les deux (type CEC). D'autres phénomènes qui n'ont pas été développés ici peuvent également intervenir, en particulier l'adsorption de réactifs sur l'électrode.

Les éléments fer, chrome, nickel, cérium, cobalt, aluminium et plomb peuvent être plus ou moins facilement analysés par polarographie. Les principales difficultés résident dans les interférences possibles, entre le cobalt, le nickel et le fer en particulier, ainsi que dans la réduction conjointe des ions H^+ qui impose l'utilisation de domaines de pH bien déterminés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G.C Barker; A. W. Gardner, *Z. Anal Chem.*, **70** (1960) 173.
- [2] A.M. Bond, "Modern polarography methods in analytical chemistry", ed. M. Dekker, New-York, 1980.
- [3] H Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53** (1980), 3439-46.
- [4] A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochimie, principes, méthodes et applications", ed Masson, Paris, 1983.
- [5] K.B. Oldham; E.P. Parry, *Anal Chem*, **40** (1968), 65.
- [6] L. Camacho, J.L. Avila, *J. Electroana. Chem.*, **182** (1985), 173-78.
- [7] R. Tamamushi, N. Tanaka, *Z. Phys. Chem*, **39** (1963), 117.
- [8] K. Aoki, J. Osteryonug, *J. Electroanal Chem*, **110** (1980), 19-36.
- [9] R.L. Birke, *Anal Chem*, **50(11)** (1978), 1489-96.
- [10] R.L. Birke, M-H Kim, M. Strassfeld, *Anal Chem*, **53** (1981), 852-6.
- [11] L.M. Rodriguez-Monge, E. Munoz, J.L. Avila, L. Camacho, *Anal Chem*, **60** (1988), 2269-73.
- [12] K. Aoki, J. Osteryoung, R.A. Osteryoung, *J. Electroanal Chem*, **110** (1980), 1-18.
- [13] M. Lovric, J. Osteryoung, *Electrochimica Acta*, **27(7)** (1982), 963-68.
- [14] C. Xinsheng, P. Guogang, *Anal Letters*, **20(10)** (1987), 1511-19.
- [15] T.M. Kolthoff, J.J. Lingane, "Polarography", Vol; 2, ed. Interscience Publishers, New-York 1952.
- [16] G.C.W. Milner, "The principles and application of polarography", ed. Longmans, 1957.