



HAL
open science

Dosage d'arsenic par polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique

Fabienne Kolla

► **To cite this version:**

Fabienne Kolla. Dosage d'arsenic par polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique. Eco-toxicologie. Université Paul Verlaine - Metz, 1978. Français. NNT : 1978METZ008S . tel-01775595

HAL Id: tel-01775595

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775595>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE METZ

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)
EN ECOTOXICOLOGIE ET CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT**

par

Fabienne KOLLA*Maître ès Sciences***DOSAGE DE L'ARSENIC
PAR POLAROGRAPHIE IMPULSIONNELLE
AVEC REDISSOLUTION ANODIQUE**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	1978015 S
Cote	S/Mz 78/8
Loc	magasin

2

soutenue le 8 Décembre 1978

**EXCLU DU
PRÊT**

Membres du Jury :

MM. JOUANY, Professeur

Président

BLOCH, Professeur

BURNEL, Professeur

Examineurs

M^{me} HUTIN, Maître-Assistant

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie des Facultés de Médecine de Nancy I , sous la direction de Monsieur le Professeur BURNEL.

Nous rendons hommage à Monsieur le Professeur JOUANY d'avoir accepté la présidence de ce jury. Nous avons eu la chance de bénéficier de son enseignement et nous le prions de trouver ici l'expression de notre reconnaissance et de notre profond respect.

Nous sommes très reconnaissante à Monsieur le Professeur BLOCH d'avoir examiné ce mémoire et de se joindre à notre jury.

Que Monsieur le Professeur BURNEL trouve ici l'expression de notre gratitude. Il a bien voulu nous proposer le sujet de ce travail. Mois après mois, il nous a guidé dans la conception de cette étude et il nous a fait bénéficier de ses connaissances et de son expérience.

Nous tenons à remercier Madame HUTIN, Maître-Assistant, pour l'aide qu'elle nous a apportée.

Nous remercions nos camarades de laboratoire et ceux du laboratoire de Biophysique A pour l'amitié qu'ils nous ont accordée.

Nous remercions enfin Marie-Noëlle, à qui est revenue la tâche délicate de la présentation de ce mémoire.

INTRODUCTION

CHAPITRE I - L'ELEMENT ARSENIC

1.1 La répartition de l'Arse nic dans la nature et les circonstances de l'intoxication arsénicale	2
1.2 Toxicologie de l'Arse nic	4
1.3 Méthodes de dosage de l'Arse nic	7

CHAPITRE II - EVOLUTION DE L'ANALYSE POLAROGRAPHIQUE

II.1 La polarographie classique	12
II.2 La polarographie à tension alternative surimposée	16
II.3 La polarographie impulsionnelle	17
II.4 La redissolution anodique	21
II.4.1 Préélectrolyse	
II.4.2 Redissolution	
II.5 Remarques	26
II.6 Conclusions	32

CHAPITRE III - LES DIFFERENTS TYPES D'ELECTRODES INDICATRICES

III.1 Les électrodes stationnaires	33
III.2 Les électrodes à gouttes de mercure	33
III.3 Les électrodes à disquesplans rotatifs	33

CHAPITRE IV - APPAREILLAGE ET REACTIFS

IV.1 Appareils polarographiques	37
IV.2 Cellule de mesures	37

IV.3 Electrodes utilisées	38
IV.4 Produits utilisés	39

CHAPITRE V - MISE AU POINT DU DOSAGE DE L'ARSENIC TRIVALENT

V.1 Essais préliminaires	41
V.1.1 Milieu chlorhydrique	
V.1.2 Milieu acétate de zinc - milieu acide acétique	
V.1.3 Milieu chlorhydrique - pyrogallol	
V.1.4 Milieu chlorhydrique - résorcinol ou pyrocatechol	
V.1.5 Milieu chlorhydrique - phénol	
V.2 Etude et préparation de l'électrode de travail	51
V.2.1 Influence du dépôt d'or sur le potentiel de préélectrolyse	
V.2.2 Préparation de l'électrode de travail	
V.2.3 Application au dosage de l'Arsenic trivalent	

CHAPITRE VI - MISE AU POINT DU DOSAGE DE L'ARSENIC PENTAVALENT

VI.1 Essais de dosage direct de l'Arsenic pentavalent	58
VI.2. Réduction de As (V) en As (III) par différents réducteurs	59
VI.2.1 Action des ions I^-	
VI.2.2 Action de l'anhydride sulfureux SO_2	
VI.2.3 Action des ions Cu (I), Ti (III) ou de la poudre d'antimoine	
VI.2.4 Action du thiosulfate	
a. Choix du milieu	
b. Choix du potentiel de préélectrolyse	
c. Performances analytiques	

VI.2.5 Etude des interférences	69
a. Mode opératoire	
b. Résultats	
VI.2.6 Application aux milieux biologiques	71
a. Cas des urines	
b. Cas du sang	
 CONCLUSION	 74

ABREVIATIONS

$\left[\begin{array}{c} \text{As}^{3+} \\ \text{As}^{3+} \end{array} \right]$	ou	As (III)	ions As^{3+}
$\left[\begin{array}{c} \text{As}^{5+} \\ \text{As}^{5+} \end{array} \right]$	ou	As (V)	concentration en Arsenic trivalent
			ions As^{5+}
V			concentration en Arsenic pentavalent
V_e			potentiel en Volt
mV			potentiel de préélectrolyse
te			millivolt
mn			temps de préélectrolyse
s			minute
I_p			seconde
μA			intensité du pic de redissolution
ML^{-1}			micro-ampère
$\mu\text{g/l}$			mole par litre
μl			micro-gramme par litre
ml			micro-litre
ECS			millilitre
			électrode au calomel saturé

INTRODUCTION

Les problèmes posés par le dosage d'éléments minéraux à l'état de traces ont toujours suscité un grand intérêt de la part des analystes, intérêt qui va croissant désormais, compte tenu de l'apparition au cours de ces dernières années d'un phénomène nouveau et inquiétant pour tous : la pollution.

Dans le cadre des recherches effectuées au Laboratoire de Chimie des Facultés de Médecine de Nancy, nous nous sommes intéressés à l'Arsenic qui est un composé connu depuis très longtemps et particulièrement dangereux.

Le but de notre travail a été de mettre au point une technique utilisant la polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique, et permettant d'évaluer avec précision des micro-quantités d'Arsenic dans l'eau et les milieux biologiques tels que les urines et le sang.

Après un rappel sur la toxicité de l'Arsenic, nous avons passé en revue dans notre étude, les méthodes actuelles utilisées pour le dosage de faibles quantités d'Arsenic.

Nous évoquons ensuite les développements des techniques polarographiques ; enfin, nous présentons la mise au point du dosage de l'Arsenic par polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique.

CHAPITRE I - L'ELEMENT ARSENIC

L'Arsenic appartient au groupe V b du tableau périodique ; il est placé entre le phosphore non métal et l'antimoine métalloïde métal. Du fait de sa position, on peut souligner le caractère amphotère de cet élément (1).

I.1 La répartition de l'Arsenic dans la nature et les circonstances de l'intoxication arsénicale

L'Arsenic est un composé connu depuis fort longtemps et doué d'ubiquité : il apparaît sous différentes formes dans tous les sols, les eaux des fleuves (par lessivage de ses minerais), les plantes et les animaux (2 - 3 - 4). C'est donc par un mécanisme en quelque sorte physiologique et inévitable que l'Arsenic peut être introduit dans l'organisme de l'homme et selon les circonstances de contacts, apporter ses effets bénéfiques ou maléfiques.

Un schéma (Tableau I) que l'on peut appeler le cycle de l'Arsenic (2) dans la nature, suffirait à montrer l'origine des formes arsénicales susceptibles d'atteindre l'homme et provoquer dans certains cas des intoxications aiguës.

Cependant, on a pu constater qu'il existait de nombreuses intoxications chroniques qui s'expliquent par le fait que l'Arsenic est un poison dont l'élimination lente permet l'apparition de symptômes graves et même d'accidents mortels, par absorptions répétées de doses nettement inférieures à celles dont l'absorption en une seule fois est susceptible d'entraîner l'issue fatale.

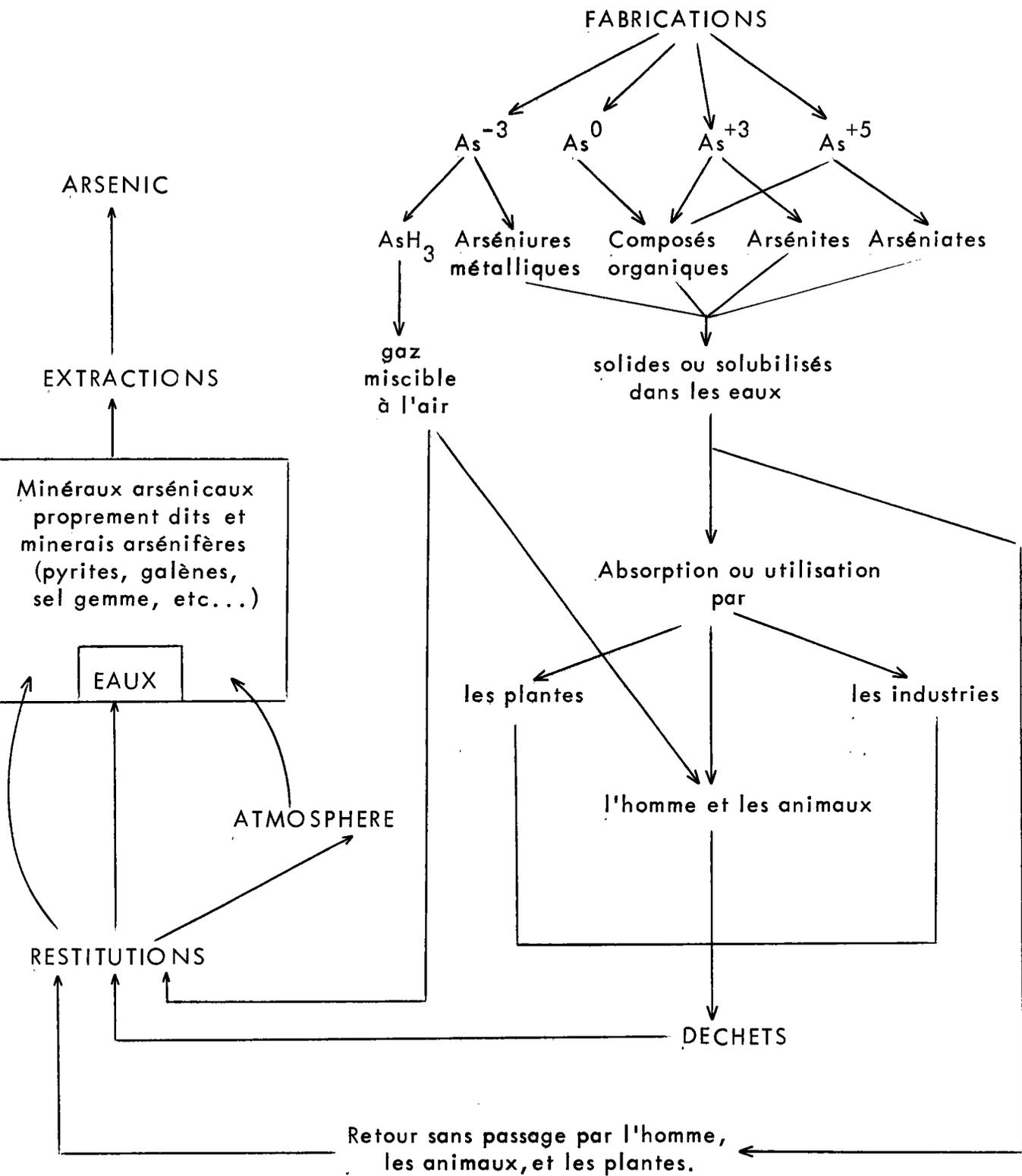


Tableau I : Cycle de l'Arsenic dans la nature.

De telles intoxications peuvent relever de plusieurs origines (3) :

- criminelles,
- thérapeutiques par suite de traitements arsénicaux trop prolongés (de nombreux composés arsénicaux ont été proposés pour le traitement de la syphilis, des trypanosomiasés, de l'anorexie, de l'arthritisme, des neuralgies...),
- alimentaires par suite de la persistance d'une trop forte quantité de résidus d'Arsenic, après traitement parasiticide des végétaux (5). L'emploi des dérivés arsénicaux insolubles en agriculture, comme pesticides, a été réglementé en France depuis plusieurs années (arrêté du 30 mars 1950 relatif au commerce et à l'emploi en agriculture de composés arsénicaux solubles - J. O. du 7 avril 1950),
- professionnelles : l'arsénicisme peut se rencontrer chez les ouvriers affectés aux traitements des minerais arsénicaux ou arsénifères et à la préparation des différents dérivés de l'Arsenic, ainsi que chez les manipulateurs de produits arsénicaux tels que les agriculteurs, les tanneurs...

1.2 Toxicologie de l'Arsenic

Les effets biologiques de l'Arsenic sont assez variables et sont affaire de doses, de réceptivité individuelle, de circonstances d'application, bref de posologie générale.

L'Arsenic trivalent est hautement toxique par rapport à l'Arsenic "métal-métalloïde" et l'Arsenic pentavalent. Cependant, l'Arsenic "métal-métalloïde" peut, par oxydation humide se transformer en anhydride arsénieux As_2O_3 et jouer son rôle de

poison. Quant à l'Arse nic pentavalent, son pouvoir toxique se manifeste par un mécanisme de réduction "in vivo" de As(V) en As(III).

L'arsine $As H_3$ constitue l'un des toxiques les plus sévères (3) du fait de son caractère gazeux et de son passage rapide dans les voies respiratoires.

Il en est de même pour le trichlorure d'Arse nic $As Cl_3$. Une réglementation très sévère a donc été édictée dans les usines qui produisent ou utilisent l'Arse nic .

L'introduction d'un composé arsénical, d'origine minérale ou organique, dans l'organisme peut provoquer des accidents mortels ou entraîner l'apparition d'un ensemble de symptômes (3 - 4) qui résultent de l'action toxique propre à l'Arse nic sur le tube digestif, le foie (cirrhose), les reins (néphrite), le cœur, le système nerveux, la peau (4 - 6 - 9).

On note chez les sujets intoxiqués une anémie avec autolyse des globules rouges et présence possible d'hématies nucléées ; l'Arse nic peut entraîner la destruction des plaquettes du sang, diminuer l'élasticité du caillot sanguin, favoriser la conversion fibrinogène - fibrine en présence de thrombine, et entraîner des hémorragies (7).

On a également pu constater qu'une intoxication arsénicale relevait le taux d'acide pyruvique sanguin, et que la formation d'ATP (Adénosine triphosphate) était perturbée (4 - 8) ; en effet, les mécanismes de transformation de l'énergie au niveau de la cellule vivante comportent une phase d'oxydation par un système

oxydasique où intervient l'acide pyruvique et les groupements S - H et les composés arsénicaux perturbent ces mécanismes d'oxydation en les inhibant (3). On sait désormais que les groupements hydroxyles O - H ou thiols S - H des molécules protoplasmiques des cellules jouent le rôle de chimio-récepteurs pour l'Arsenic trivalent.

Les arsénicaux agissent surtout par inhibition des systèmes enzymatiques essentiels (3 - 4 - 9): uréase, glucose-oxydase, choline-oxydase, etc... et particulièrement ceux auxquels sont nécessaires les groupements thiols S - H.

Par des études électrocardiographiques, on a pu noter que l'Arsenic exerce une action toxique sur le muscle cardiaque (6).

De plus, on observe des symptômes nerveux (10) : névrites périphériques affectant les pieds et les mains, paralysie du système nerveux central.

Il faut également mentionner les effets cancérigènes (11) qui peuvent se manifester chez l'homme sous l'influence d'expositions prolongées aux arsénicaux, soit au niveau de la peau à la suite de contacts prolongés, soit au niveau du poumon ou du foie à la suite de l'absorption pendant de longues périodes de petites doses d'Arsenic par inhalation per os.

Au vu des conséquences que peut entraîner l'introduction d'Arsenic dans l'organisme, il était souhaitable que la science intervienne suffisamment tôt dans la lutte contre les intoxications.

1.3 Méthodes de dosage de l'Arsenic

De nombreuses recherches ont été entreprises pour détecter l'Arsenic, aussi bien dans les milieux naturels (eaux, sols...) que dans les milieux biologiques (urines, sang, viscères, phanères).

La méthode de MARSH est la plus ancienne (3). Elle a subi de nombreuses modifications et améliorations au cours du temps et fut remplacée par la méthode de CRIBIER ou GUTZEIT (9 - 12) ; ce sont des colorimétries sur papier.

Les réactions d'oxydo-réduction de l'Arsenic étant rarement quantitatives, elles ne pouvaient pas être utilisées en analyse. A l'heure actuelle, la détermination de très faibles quantités d'Arsenic en solution se fait grâce à des techniques spécialisées : la spectrophotométrie (1 - 5 - 6 - 9 - 12 à 21), la spectroscopie d'absorption atomique (21 à 27), la chromatographie en phase gazeuse (21 - 27), l'activation neutronique (9 - 28 - 29), la fluorescence atomique (21), la méthode de la radio-activité provoquée (3 - 21 - 30) et la polarographie (3 - 31 à 50).

Les méthodes spectrophotométriques, dites souvent colorimétriques, portent souvent sur les hétéropolyacides molybdiques, tungstiques, molybdo ou tungsto-vanadiques, etc... ou plus fréquemment sur leurs formes réduites. En effet, les arsénates donnent avec les molybdates, en milieu acide, un complexe facilement réductible en bleu. C'est donc la concentration en bleu arsénio-molybdique que l'on mesure par colorimétrie. Cependant, cette technique est peu spécifique de l'Arsenic, puisque les phosphates donnent dans des conditions analogues, avec les molybdates, des complexes phospho-

molybdiques réductibles en composés bleus, susceptibles du même dosage colorimétrique. La spécificité du dosage de l'Arse n i c nécessite donc une modification préalable des conditions opératoires. (15). D'autre part, la présence de silice dans le verre entraîne, en présence de molybdates, la formation d'un complexe silico-molybdique réductible en bleu dans les mêmes conditions que l'Arse n i c et le phosphore. Cette interférence inévitable, bien que faible, entraîne une source d'erreur supplémentaire.

Une autre méthode colorimétrique (16), plus spécifique que la précédente, peut être utilisée pour le dosage de l'Arse n i c . Les matières organiques de l'échantillon sont détruites par oxydation sulfo-nitrique et l'Arse n i c pentavalent est entraîné par coprécipitation avec du phosphate ammoniaco-magnésien. Le précipité est isolé et l'Arse n i c qu'il contient est réduit en milieu acide, successivement en Arse n i c trivalent par du chlorure stanneux, et en arsine $As H_3$ par du zinc. L'arsine ainsi formé donne avec le di-éthylthiocarbamate d'argent, un composé rouge susceptible d'un dosage colorimétrique.

Bien, que la mise en œuvre de ces différentes méthodes colorimétriques ne soit pas toujours très commode, elles sont souvent d'une bonne précision, mais elles ne permettent pas d'atteindre une grande sensibilité (à savoir de l'ordre de $10^{-6} ML^{-1}$).

Au vu des problèmes posés par le dosage de l'Arse n i c par spectrophotométrie, de nombreuses études ont été faites pour la détection de l'Arse n i c par spectrophotométrie d'absorption atomique.

En effet, des mesures précises par absorption atomique avec flamme ou avec un four de graphite ont permis de doser de faibles quantités d'Arse n i c dans les eaux (0,1 µg/l).

A l'heure actuelle, en combinant un système de détection sans flamme pour la détermination de l'arsine avec un générateur d'hydrures volatils (23), il a été possible de déterminer les taux d'Arse n i c dans différents sols, eaux, plantes ou même dans les milieux biologiques. Cette technique permet d'atteindre avec précision et d'une façon rapide des concentrations de l'ordre de 10^{-10}ML^{-1} . La préparation des échantillons dans ce cas précis est simple, et l'erreur probable de 5 à 10 % suivant la concentration de l'échantillon.

D'autre part, en combinant la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie d'émission (21 - 27), il est également possible de détecter de faibles quantités d'Arse n i c .

Récemment introduites , et tenant compte d'acquisitions modernes, certaines méthodes font appel à des phénomènes physiques : l'activation neutronique, la fluorescence atomique, la radio-activité provoquée. Ces méthodes, basées sur la transformation d'éléments stables en éléments radio-actifs par bombardements de projectiles appropriés (neutrons par exemple) permettent très souvent des mesures plus précises que dans les cas précédents ; mais le schéma analytique demande pour leur mise en œuvre des moyens très élaborés.

Malgré l'existence de techniques satisfaisantes pour la

détermination de faibles quantités d'Arsenic en solution, les méthodes physico-chimiques, essentiellement polarographiques, ont intéressé de nombreux analystes, et pour notre part, nous avons orienté notre recherche vers ce domaine particulier.

De nombreuses études théoriques relatives au comportement de l'Arsenic en polarographie (3 - 31 à 50) ont été faites à ce jour. Les auteurs ont étudié la réduction polarographique de l'Arsenic, essentiellement à l'état trivalent, dans des milieux très divers, en utilisant les différentes méthodes polarographiques existantes (polarographie classique, polarographie impulsionnelle, polarographie à tension alternative surimposée, polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique).

Dans un article de synthèse, ARNOLD et JOHNSON (32) ont fait le point sur ces travaux, en mettant l'accent sur les mécanismes de réaction à l'électrode et sur les applications analytiques. Les méthodes polarographiques permettant le dosage de quantités d'Arsenic de l'ordre du microgramme sont rares.

En polarographie classique, le dosage de l'Arsenic est très peu sensible : 10^{-5} ML^{-1} (37 à 39).

En polarographie impulsionnelle (42 - 43), seul l'Arsenic trivalent est dosable ; les pics se situent aux environs de $-0,43 \text{ V} / \text{ECS}$ c'est-à-dire dans un domaine de potentiel fort encombré, ce qui diminue considérablement la spécificité de la méthode.

Par polarographie à tension sinusoïdale surimposée (40 - 41), des pics de réduction du complexe arsénio-molybdique ont pu être

observés et ont permis le dosage de l'Arsenic. La limite de détection dans ce cas particulier est de $7.10^{-7} \text{ ML}^{-1}$.

En polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique (44 à 50), les études ont été faites essentiellement sur l'Arsenic trivalent.

Donc, si nous considérons les techniques polarographiques utilisées jusqu'à présent, elles sont loin de donner satisfaction par suite d'un manque de spécificité, étant donné que l'Arsenic trivalent n'est pas le degré d'oxydation généralement rencontré.

Il nous paraissait alors intéressant de mettre au point une technique de dosage de l'Arsenic valable dans le cas de l'Arsenic pentavalent, aussi spécifique que possible, et suffisamment rapide pour répondre aux besoins des analystes, tant dans le domaine biologique que dans celui de l'analyse des eaux, des sols...

Dans notre travail de recherche, nous allons, dans un premier temps, déterminer les conditions optimales du dosage de l'Arsenic trivalent par polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique, en nous appuyant sur les résultats rencontrés dans la littérature. Nous passerons ensuite au dosage de l'Arsenic pentavalent par la même méthode, ce qui nécessitera de trouver une solution permettant de réduire ce composé, soit directement dans la cellule, soit en utilisant au préalable les propriétés réductrices de certains composés.

CHAPITRE II - EVOLUTION DE L'ANALYSE POLAROGRAPHIQUE

La méthode électro-chimique connue sous le nom de polarographie a son origine dans un travail publié en 1922 à l'Université de Prague par J. HEYROVSKY, et fait partie des nombreuses méthodes physico-chimiques à la disposition de l'analyste, aussi bien dans le domaine de l'analyse minérale que dans celui de l'analyse organique.

II.1 La polarographie classique

La polarographie classique (41 - 51 à 57), qui est un cas particulier de la voltampérométrie, est basée sur l'interprétation des courbes intensité - potentiel $I = f(V)$. Au départ, elle faisait appel à un système à deux électrodes, constituées par l'électrode indicatrice à goutte de mercure tombante et l'électrode de référence (électrode au calomel saturé), entre lesquelles on appliquait une différence de potentiel E_D .

Afin de ne pas faire débiter l'électrode de référence, on utilise aujourd'hui un système à trois électrodes :

- l'électrode de référence (électrode au calomel saturé),
- l'électrode indicatrice, ou électrode de travail, et
- la contre-électrode, ou électrode auxiliaire constituée d'un fil de platine. On applique alors une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et on mesure le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Le courant qui traverse l'électrode indicatrice dépend uniquement de la diffusion, car l'électrolyte support est choisi afin de limiter l'influence des courants de migration et d'augmenter la conductibilité de la solution.

Les courbes $I = f(V)$ obtenues se présentent sous forme de vagues (Figure 1), dont le palier supérieur correspond au courant de diffusion limite I_d dont l'expression est donnée par l'équation d'ILKOVIC :

$$I_d = \frac{0,85 n F D_o^{1/2} C_o m^{2/3} \zeta^{1/6}}{\pi^{1/2}}$$

avec

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction

f : 96 500 coulombs

D_o : coefficient de diffusion de l'espèce réduite en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

C_o : concentration en espèce électro-active en Mcm^{-3}

m : débit du mercure à l'électrode en mg s^{-1}

ζ : temps en secondes.

La hauteur de ce palier est proportionnelle à la concentration de l'espèce électro-active. Le potentiel auquel i atteint une valeur $i_{1/2} = \frac{i_d}{2}$ est appelé potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ et est caractéristique de la nature de l'espèce réduite (ou oxydée).

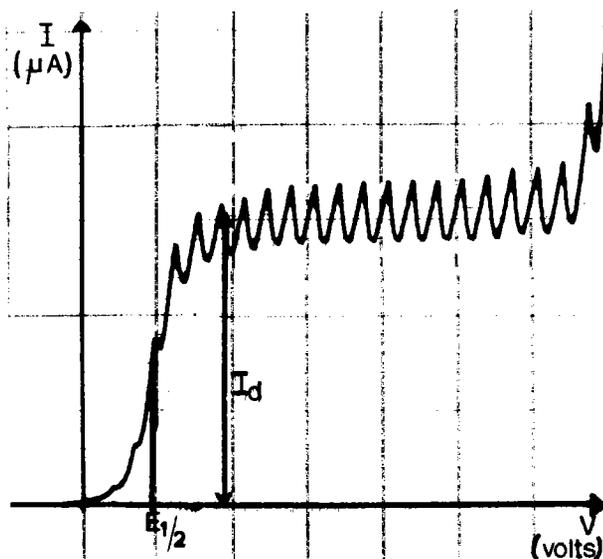


Figure 1 : Polarogramme obtenu en polarographie classique

La polarographie classique peut donc être employée comme méthode d'analyse quantitative et qualitative. Cependant elle présente certaines caractéristiques qui limitent son utilisation :

- L'existence d'un courant résiduel à 2 composantes :
- la première, d'origine faradaique, due aux traces d'impuretés électro-actives en solution,
 - la seconde, d'origine capacitive, due à la charge et

à la décharge de la double couche constituée par l'interface entre l'électrode et la solution, diminue ses performances : 10^{-4} à 10^{-5} ML^{-1} selon la réversibilité du système.

Par ailleurs, pour que deux vagues soient discernables en polarographie à courant continu, il faut que la différence des potentiels de demi-vague soit supérieure à 200 mV suivant la réversibilité et les rapports de concentration des espèces à analyser.

De plus, il devient difficile d'analyser les constituants d'un mélange quand l'espèce, se réduisant au potentiel le moins négatif, est plus de vingt fois plus concentrée que l'espèce se réduisant au potentiel le plus négatif (le cas inverse ne pose aucun problème).

La précision des mesures est très variable ; dans les meilleurs des cas, on obtient des écarts-types relatifs inférieurs à 3 %.

La polarographie classique est une technique intéressante pour l'analyste ; mais au vu de ses nombreuses caractéristiques qui restreignent le domaine d'utilisation de la méthode, de nouvelles techniques polarographiques plus élaborées ont été développées ces dernières années. On peut citer, entre autres, la polarographie à tension sinusoïdale surimposée, la polarographie impulsionnelle, la redissolution anodique.

11. 2 La polarographie à tension alternative surimposée (40 - 41 - 56 - 58 - 71)

A la tension continue imposée à l'électrode, est surimposée en permanence une tension alternative d'amplitude et de fréquence faibles et constantes (5 à 100 mV et 10 à 250 Hz).

Suivant que la forme de ce signal est sinusoidale, carrée ou triangulaire, la technique est dite polarographie surimposée sinusoidale, carrée ou triangulaire ; ces trois techniques reposent sur le même principe, on ne mesure que la composante alternative du courant qui traverse l'électrode.

Les polarogrammes obtenus présentent des pics dont l'abscisse du sommet correspond au potentiel de demie-vague en polarographie classique, et dont la hauteur est fonction de la concentration de l'espèce électro-active.

La sensibilité de ces techniques est d'autant meilleure que l'amplitude du signal alternatif surimposé est plus élevée ; elle est de 10^{-7} ML⁻¹ pour un système réversible. Leur sélectivité varie en raison inverse.

Avec ces méthodes polarographiques, il est souvent possible de séparer deux espèces se réduisant à des potentiels différant de 50 mV, à condition d'utiliser des amplitudes de signal surimposé faibles.

Le rapport de concentrations admissibles a été également très amélioré du fait que le courant mesuré revient à des valeurs

très faibles après le passage du pic.

Des trois techniques, celle à tension carrée surimposée est certainement la plus sensible ; le fait qu'elle nécessite un appareillage assez complexe et onéreux en limite cependant l'application.

11.3 La polarographie impulsionnelle

Pour améliorer la polarographie, tant dans le domaine de la sélectivité que dans celui de la sensibilité, de nombreuses recherches ont été entreprises ; la plus récente est la polarographie impulsionnelle intégrale ou différentielle (41 - 51 - 52 - 53 - 58 à 63). Nous ne parlerons que de la polarographie impulsionnelle différentielle car elle correspond à celle que nous avons utilisée dans nos recherches.

Cette technique doit son développement aux travaux de BARKER et GARDNER (60 - 62), en prolongement de leurs travaux sur la polarographie à tension carrée (59).

Le principe est d'appliquer une série d'impulsions de forme rectangulaire, chacune de ces impulsions se produisant à un instant déterminé de la vie de la goutte ; ces impulsions sont superposées à une tension qui varie linéairement en fonction du temps de manière à balayer le domaine de potentiel intéressant.

Dans ces conditions, le courant qui traverse la cellule a trois composantes principales (Figure 2) :

- la composante continue du courant faradaïque d'électrolyse, due à la réaction électro-chimique considérée,
- le courant capacitif provenant de la charge et de la décharge de la capacité de la double couche pendant l'impulsion,
- la composante impulsionnelle du courant faradaïque d'électrolyse, due à l'impulsion.

Le courant mesuré doit être indépendant de la composante continue du courant faradaïque d'électrolyse et du courant capacitif.

Le premier est éliminé au moyen d'un filtre spécial.

Le courant capacitif décroît pendant l'impulsion suivant la loi :

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \left[\exp\left(\frac{-t}{RC}\right) \right]$$

avec

- ΔE : valeur absolue de l'amplitude de l'impulsion
- R : résistance de la cellule (ensemble électrodes - électrolyte)
- C : capacité de la double couche.

Le courant faradaïque d'électrolyse due à l'impulsion varie suivant la loi :

$$i_F = K t^{-1/2}.$$

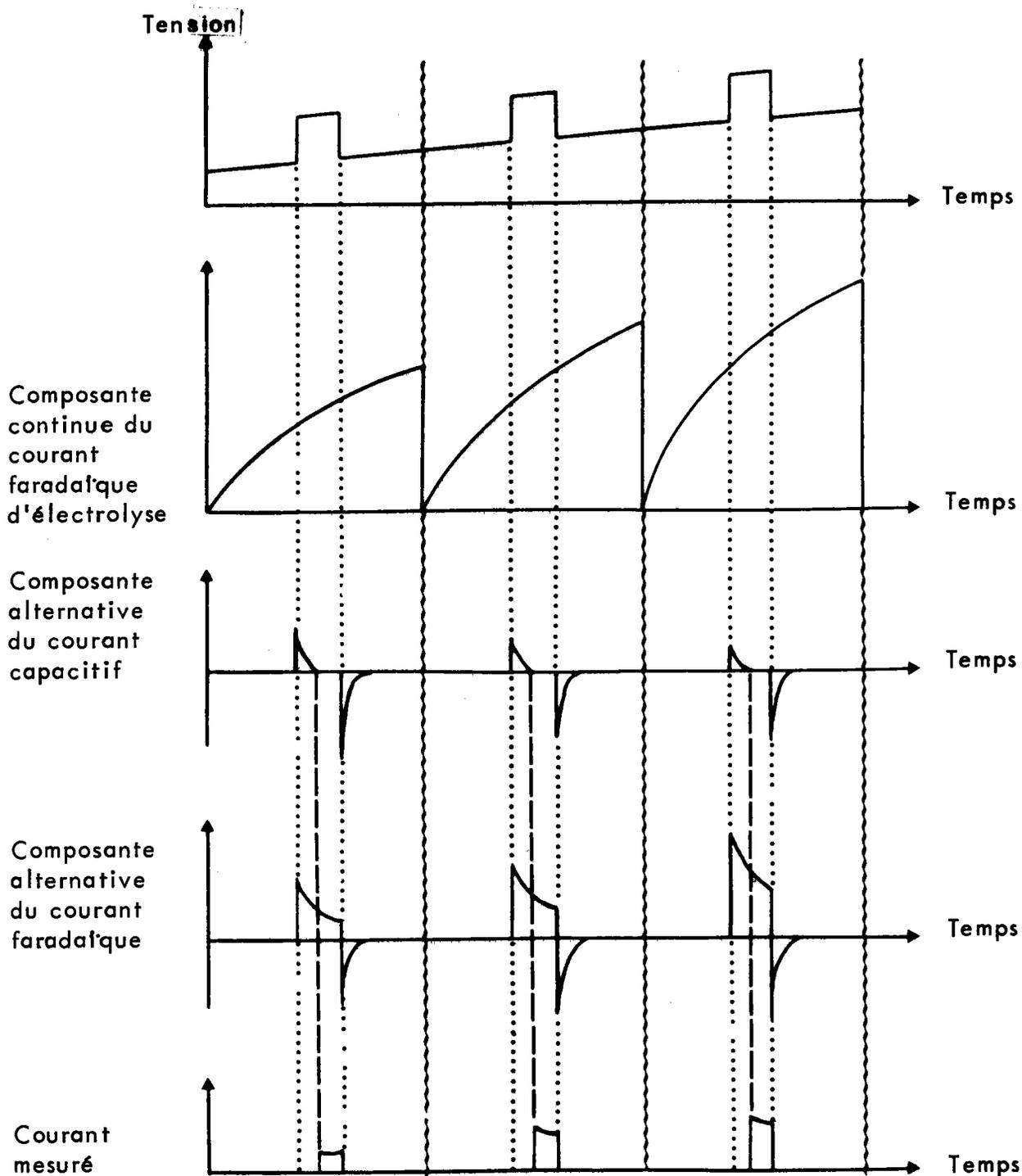


Figure 2 : Variation de la tension imposée et des composantes principales du courant traversant la cellule en fonction du temps, dans le cas de la polarographie impulsionnelle.

Le courant capacitif i_c diminue donc beaucoup plus rapidement que le courant faradique i_f et on peut mesurer uniquement ce dernier en fin d'impulsion, donc à un moment où le courant capacitif i_c est devenu négligeable.

Le signal rectangulaire est surimposé à un signal continu de balayage ; on peut surimposer des impulsions d'amplitude constante à un signal continu qui varie linéairement : c'est le cas de la polarographie impulsionnelle différentielle (en polarographie impulsionnelle intégrale, on surimpose des impulsions dont l'amplitude varie linéairement, à une tension continue constante).

L'impulsion surimposée, de durée et d'amplitude constantes, est appliquée à chaque goutte de mercure, juste avant sa chute. La durée de l'impulsion est généralement comprise entre 10 et 100 ms et son amplitude entre 5 et 50 mV.

Le courant dû à la réduction du composé, sous l'effet des impulsions, produit son effet maximum au voisinage du potentiel de demie-vague ($E = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$, ΔE étant l'amplitude de l'impulsion). Son effet minimum correspond au début et à la fin de la vague normale. On obtient donc des courbes représentant le courant en fonction du potentiel, symétriques par rapport à un potentiel qui est très voisin du potentiel de demie-vague, et dont l'amplitude est proportionnelle à la concentration de l'espèce électro-active en solution.

Cette technique a permis de s'affranchir des limitations de la polarographie classique. L'élimination du courant capacitif a été d'un grand intérêt et permet d'atteindre de meilleures performances en analyses de traces. Pour les systèmes réversibles,

la limite de détection est d'environ 10^{-8} ML^{-1} .

Le pouvoir de résolution est excellent : 30 à 50 mV (surtout quand l'amplitude de l'impulsion surimposée est faible : 7 à 35 mV).

Les rapports de concentration admissibles peuvent souvent être supérieurs à 10^{-3} ML^{-1} .

La polarographie impulsionnelle différentielle est donc une méthode de choix pour la détection de traces dans différents milieux.

11.4 La redissolution anodique

Le souci d'allier sensibilité et précision introduit la condition impérative de performance. La technique de redissolution anodique a permis d'améliorer les résultats obtenus par les différentes méthodes polarographiques que nous venons d'étudier.

La redissolution anodique (51 - 52 - 57 - 63 à 72) est basée sur le fait qu'il est possible de concentrer le corps à doser sur l'électrode de travail par une préélectrolyse, puis d'effectuer en une seule fois la redissolution du dépôt par oxydation électro-chimique. Le dosage se fait donc en deux temps (Figure 3).

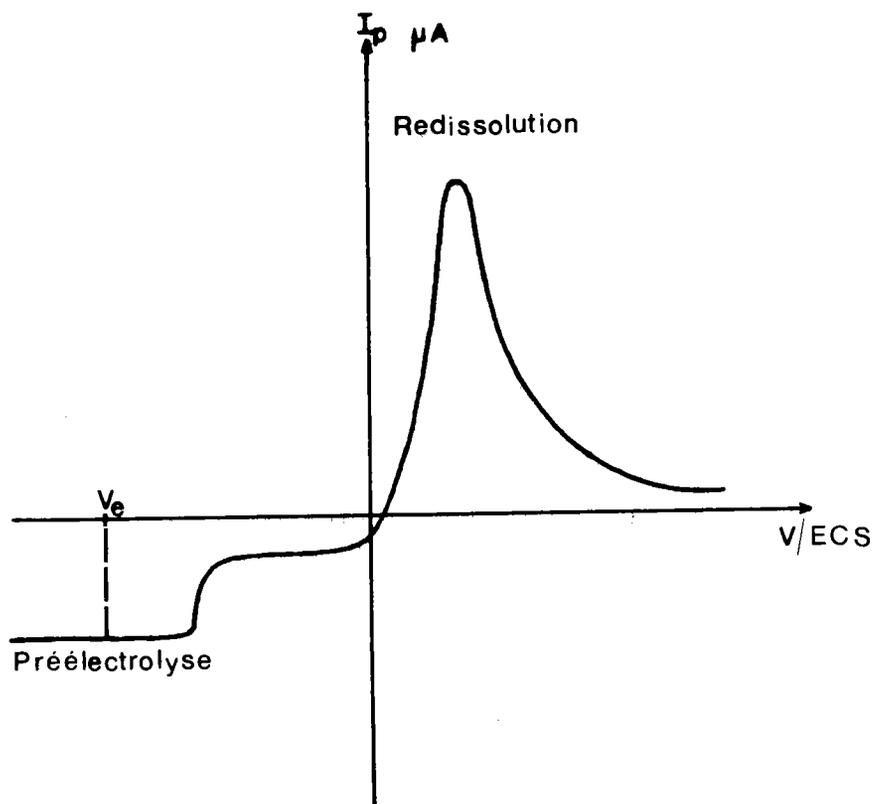


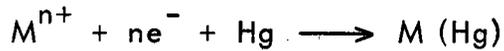
Figure 3 : Schéma de la polarographie avec redissolution anodique

11.4.1 Préélectrolyse

Au cours de la préélectrolyse, l'espèce à déterminer est concentrée à la surface de l'électrode de travail par électrolyse, en appliquant à l'électrode indicatrice un potentiel suffisamment bas appelé potentiel de préélectrolyse V_e , correspondant au palier sur la courbe $I_p = f(V)$.

Dans le cas le plus classique, l'électrode est une

électrode de mercure, et lors de la préélectrolyse, il y a formation d'amalgame suivant la réaction :



n étant le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réduction

M^{n+} étant le cation à analyser.

L'électrode indicatrice fonctionne en cathode.

L'électrode de travail est soit une électrode à goutte de mercure pendante, soit une électrode solide : platine, or, graphite, carbone vitreux...

La préélectrolyse se fait toujours sous agitation contrôlée, afin d'accroître la vitesse d'arrivée des ions réductibles à l'électrode, et pendant une durée convenable, d'autant plus longue que la solution est plus diluée. Toutefois, on ne peut pas augmenter indéfiniment le temps, afin de ne pas appauvrir la solution en ions actifs (1 % au maximum) et de pouvoir considérer la concentration comme une constante.

11.4.2 Redissolution

Une fois la préélectrolyse terminée, on arrête l'agitation puis, après un temps de repos, on redissout le dépôt métallique en effectuant un balayage de potentiel dans le sens anodique. L'électrode indicatrice fonctionne alors en anode.

La redissolution peut se faire en utilisant différentes méthodes polarographiques :

- redissolution par polarographie classique,
- redissolution par polarographie à tension alternative surimposée,
- redissolution par polarographie impulsionnelle.

Pour notre travail de recherche, nous avons utilisé la dernière méthode qui est, à l'heure actuelle, la plus sensible.

Lors de la redissolution, la plus grande partie du dépôt repasse en solution et on enregistre le courant correspondant à la réaction de réoxydation; ce courant est proportionnel à la concentration de l'ion en solution.

La courbe obtenue I_p a la forme d'un pic (Figure 4) dont la hauteur est fonction de la concentration de l'espèce chimique en solution, du temps de préélectrolyse t_e et du potentiel de préélectrolyse V_e . Aussi, pour une bonne reproductibilité de la méthode, il convient d'utiliser les mêmes conditions de préélectrolyse et de redissolution.

Etant donné que la préélectrolyse concentre la substance à analyser à la surface de l'électrode, le courant enregistré lors de la redissolution sera notablement amplifié ; de ce fait, un des avantages de la redissolution anodique est la forte sensibilité. Certains auteurs (64) estiment leurs limites à moins de 10^{-11} ML⁻¹ dans le cas de la polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique pour des systèmes très réversibles.

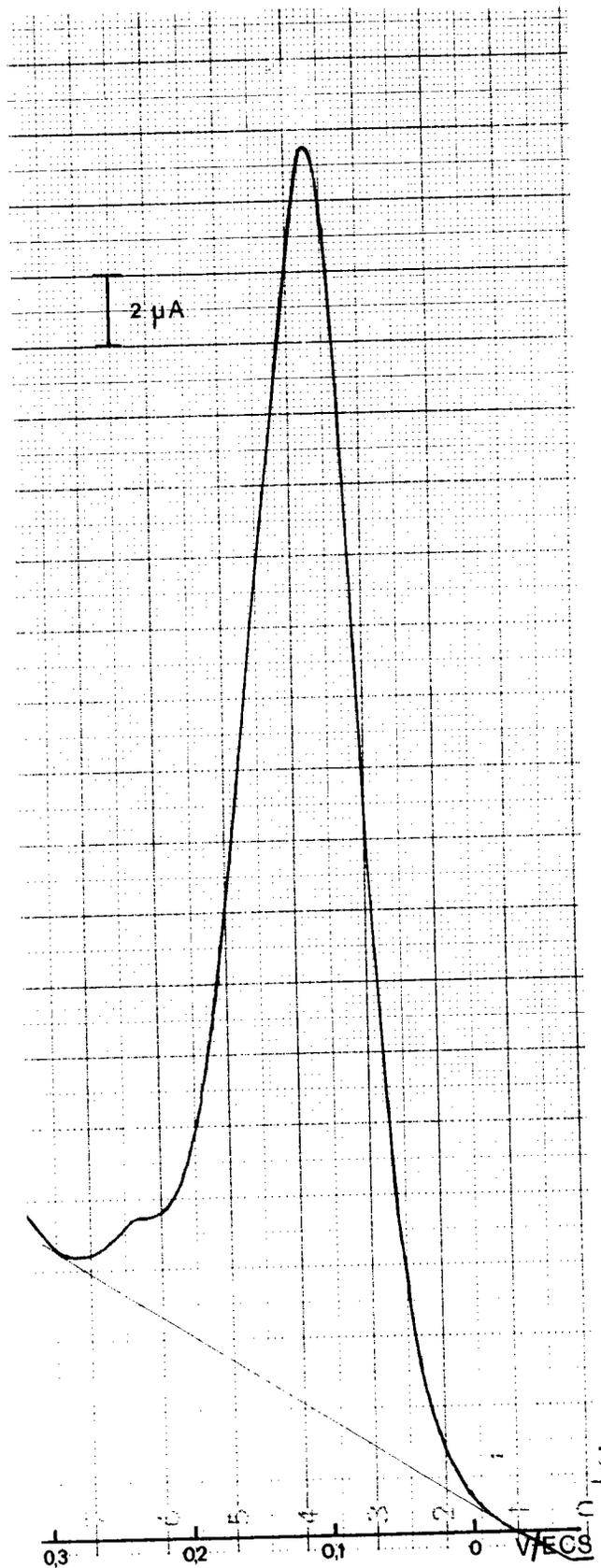


Figure 4 : Polarogramme obtenu en polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique. Cas d'une solution $5 \cdot 10^{-6} \text{ML}^{-1}$ en As (III); Milieu : HCl + phénol

A la fin de ce paragraphe, nous montrerons par un calcul très simple le gain de sensibilité qu'a entraîné l'utilisation de la polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique.

La sélectivité est obtenue par la fixation du potentiel de préélectrolyse.

Le pouvoir de résolution est également fortement augmenté ; un écart de 25 mV environ suffit pour distinguer deux pics de même hauteur.

La redissolution anodique, couplée aux méthodes polarographiques, est une méthode performante en chimie analytique.

11.5 Remarques

11.5.1 Comment expliquer qu'il est possible de descendre à 10^{-10} - 10^{-11} ML⁻¹ en utilisant la redissolution anodique en polarographie impulsionnelle

La polarographie impulsionnelle n'étant qu'une technique d'amélioration de la polarographie classique qui permet de gagner un facteur 1 000 par élimination des courants capacitifs, nous allons raisonner sur la redissolution anodique en polarographie classique, le gain de facteur 1 000 se conservant lors du passage de la redissolution anodique en polarographie classique à la redissolution anodique en polarographie impulsionnelle.



Au cours de la redissolution, on enregistre le courant I_p correspondant à la réaction de réoxydation du dépôt q obtenu lors de la préélectrolyse.

En étudiant l'influence de la vitesse d'agitation de la solution sur la quantité de dépôt, lors de la préélectrolyse, on constate que le facteur migration est prépondérant par rapport au facteur diffusion, et qu'il se situe à une valeur cinquante fois plus élevée. Cela signifie que le courant de réduction est cinquante fois plus grand avec agitation que sans agitation.

$$I_a = 50 I_d$$

I_a : courant avec agitation

I_d : courant sans agitation (seule la diffusion intervient)

Pendant le temps de préélectrolyse, la quantité d'électricité mise en jeu Q est égale au courant maximum obtenu avec agitation I_a multiplié par le temps :

$$Q = I_a \times t_e$$

Q est aussi proportionnelle à la quantité de substance q déposée à l'électrode pendant ce même temps.

Lors de la redissolution, la même quantité d'électricité Q est nécessaire pour oxyder la quantité q de dépôt (en admettant que le produit d'oxydation est le même que les ions de départ). Or, cette oxydation se fait en un temps Δt qui est de quelques secondes lorsque le système est très réversible : $\Delta t \ll t_e$.

I_p étant le courant de redissolution, on aura :

$$Q = I_p \times \Delta t$$

Or $Q = I_a \times t_e$

$$I_a = 50 I_d$$

$$\text{donc } I_p = 50 \frac{I_d \cdot t_e}{\Delta t}$$

Si nous prenons comme exemple $t_e = 2 \text{ mn}$ et $\Delta t = 4 \text{ s}$, nous obtenons $I_p = 1\,500 I_d$.

Nous pouvons donc constater que l'on obtient un gain de sensibilité de 1 500 en redissolution anodique par rapport à la polarographie classique où intervient uniquement le courant de diffusion.

Cette relation n'est que tout à fait approximative, car elle suppose que l'on considère le courant de redissolution I_p comme constant au cours de l'oxydation.

Etant donné qu'en polarographie classique la sensibilité est de 10^{-4} ML^{-1} , que la polarographie impulsionnelle permet de gagner un facteur 1 000, et que grâce à la redissolution anodique le gain de sensibilité est de 1 500, il sera donc possible d'atteindre 10^{-10} à 10^{-11} ML^{-1} .

11.5.2 Relation entre l'amplitude des pics, la concentration de la substance à analyser et le temps de préélectrolyse

La quantité de substance à analyser qui est déposée sur l'électrode de travail au cours de la préélectrolyse est égale à :

$$q = k c t_e$$

c : concentration de la substance à analyser

t_e : temps de préélectrolyse

k : constante qui est fonction de la nature de l'électrode, et de l'agitation de la solution

Au cours de la redissolution anodique, l'amplitude du pic de redissolution H , dans le domaine d'utilisation analytique (c'est-à-dire dépôt petit ou moyen), est proportionnelle à la quantité de dépôt sur l'électrode, soit :

$$H = k' q = k' k c t_e = K c t_e$$

H est donc proportionnel à la concentration de la substance c et au temps de préélectrolyse t_e .

Cette relation n'est cependant valable que si on a affaire à des dépôts petits ou moyens.

Lorsque la concentration est forte, ou le temps de préélectrolyse trop long, cette relation n'est plus vérifiée. En effet, on a pu remarquer que les pics s'élargissaient et qu'ils n'augmentaient plus (H étant alors l'amplitude du pic de redissolution). De ce fait, on n'a plus de relation linéaire entre la concentration ou le temps de préélectrolyse, et la hauteur du pic de redissolution. Ceci indique une saturation au niveau de l'électrode de travail.

En effet, lorsque les dépôts deviennent trop importants, seule une partie du dépôt obtenu lors de la préélectrolyse est oxydée pendant le défilement des potentiels.

$$q' < q \quad \text{avec} \quad q = k c t_e$$

q : quantité de dépôt déposé lors de la préélectrolyse

q' : quantité de dépôt oxydé lors de la redissolution

d'où

$$q' < k c t_e \quad \text{et} \quad H' < K c t_e$$

Pour se ramener à des conditions normales d'utilisation, c'est-à-dire q petit ou moyen, il est nécessaire de faire des préélectrolyses de courte durée pour ne pas atteindre le taux de saturation.

Si la concentration c est faible, on augmente le temps de préélectrolyse t_e (4 à 10 minutes).

Au contraire, si la concentration est importante, (de l'ordre de 10^{-5} ML^{-1}), le temps de préélectrolyse t_e sera faible (10 à 15 secondes).

D'autre part, pour augmenter le domaine de validité de la relation $H = k c t_e$, il est possible d'augmenter la vitesse de redissolution en complexant le cation qui se forme à l'électrode à partir du métal déposé. Les milieux complexants sont, en effet, des milieux particulièrement favorables dans le cas de la polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique ; ils augmentent les domaines de validité de la relation $H = k c t_e$. En milieux complexants, les pics de redissolution s'amincissent, ce qui augmente la sélectivité de la méthode.

11.5.3. Théorie de la courbe de redissolution anodique en polarographie classique (ou voltampérométrie ou voltammétrie) valable en redissolution anodique avec polarographie impulsionnelle, sur l'électrode solide

Considérons donc un dépôt q de métal obtenu lors de la préélectrolyse. Lorsqu'on balaye les potentiels dans le sens anodique, on atteint à un certain moment un potentiel tel que la redissolution du métal commence à se produire (Figure 3). Au fur et à mesure que le potentiel augmente en valeur algébrique, la redissolution s'accélère d'une manière exponentielle. L'intensité du courant de redissolution augmente donc.

Lorsque la quantité de métal restant sur l'électrode à un instant donné, correspond à la mono-couche, la surface est encore maximum. Si on descend en-dessous de la mono-couche, la surface recouverte de métal est inférieure à la surface maximum ; donc le courant de redissolution diminue jusqu'à la valeur 0 lorsque la surface recouverte est égale à 0 (il n'y a plus de dépôt sur l'électrode). Le courant I_p maximum de redissolution correspondant à une électrode solide indique donc l'état de mono-couche.

Schématisons donc le résultat :

-Avant le maximum, le courant croît en même temps que l'on déplace les potentiels vers les potentiels plus positifs.

-Pour I_p maximum, l'électrode est recouverte d'une mono-couche de métal.

-Au-delà du maximum, le courant diminue au fur et à mesure que le métal se réoxyde, jusqu'à la valeur 0.

11.6 Conclusions

Au cours de ces dernières années, la chimie analytique a pris un essor considérable, orientée sur l'analyse de traces de substances, et les méthodes polarographiques sont d'un très grand intérêt dans ce domaine.

Nous rassemblons dans le Tableau II les performances des différentes techniques polarographiques et l'analyste pourra choisir celle qui lui convient le mieux.

Pour nos travaux de recherche, nous avons utilisé la polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique.

Méthodes polarographiques	Sensibilité	Pouvoir de séparation	Rapport de concentration	Précision
Polarographie classique	10^{-5} ML^{-1}	100 à 200 mV	20	3 %
Polarographie à tension sinusoïdale surimposée	10^{-7} ML^{-1}	50 mV	1 000	1 %
Polarographie impulsionnelle	$10^{-7} - 10^{-8} \text{ ML}^{-1}$	30 à 50 mV	1 000	1 %
Polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique	$10^{-10} - 10^{-11} \text{ ML}^{-1}$	25 mV	10 000	1 %

Tableau II : Performances des différentes techniques polarographiques

CHAPITRE III - LES DIFFERENTS TYPES D' ELECTRODES INDICATRICES

La recherche et l'analyse électro-chimiques sont basées sur l'étude des phénomènes chimiques mettant en jeu des espèces ionisées, à la surface d'une électrode. Le choix de l'électrode indicatrice, dont la forme et la nature peuvent être très diverses, dépend de la technique adoptée et de l'élément à doser (51 - 52 - 56 - 57 - 66 - 75 - 76).

III.1 Les électrodes stationnaires

Les électrodes stationnaires (56 - 76) sont utilisées dans des solutions non agitées et permettent les études de transfert de masse par diffusion linéaire à une électrode plane. L'emploi de ces électrodes est limité du fait des difficultés d'obtenir une courbe de diffusion linéaire bien définie et stable dans le temps.

III.2 Les électrodes à gouttes de mercure

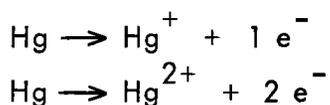
Les électrodes à gouttes de mercure tombantes ou pendantes ont donné lieu à un très grand nombre d'études (56 - 57 - 76) et sont à l'heure actuelle très utilisées en polarographie pour des mesures quantitatives.

L'électrode à gouttes de mercure tombantes présente

l'énorme avantage d'être constamment renouvelée ; de cette façon, une modification physique ou chimique de son état de surface ne risque pas d'entraîner un changement dans ses caractéristiques, comme ce serait le cas par exemple avec l'électrode à goutte de mercure pendante.

D'autre part, l'électrode à base de mercure présente une surtension très élevée vis-à-vis des ions H^+ dont la réduction limite le plus souvent le domaine d'électro-activité du côté des potentiels négatifs. Cela permet donc de l'utiliser dans l'étude de systèmes relativement électro-positifs, sans interférences du cation de l'électrolyte support.

Cependant, l'électrode à goutte de mercure entraîne une limitation assez rapide vers les potentiels positifs, du fait de l'oxydation du mercure lui-même suivant les réactions :



C'est par exemple le cas des réactions électro-chimiques se produisant à des potentiels plus positifs que celui correspondant à l'oxydation du mercure (mur de l'électrode de mercure). C'est d'ailleurs pour cette raison que l'électrode à goutte de mercure pendante n'a pas pu être utilisée dans le dosage de l'Arse n i c .

Il peut aussi arriver que le mercure soit incompatible avec l'électrolyte support.

III.3 Les électrodes à disques plans rotatifs (76)

L'emploi des électrodes à disques plans rotatifs apporte une grande souplesse d'utilisation du fait que l'on peut choisir la nature du matériau qui constitue le disque en fonction du problème considéré. En effet, il existe plusieurs types d'électrodes à disques qui peuvent être utilisées en redissolution anodique :

- électrode de platine (Pt)
- électrode d'or (Au)
- électrode de carbone vitreux (C. V.)
- électrode de carbure de bore (C. B.)
- électrode de nickel (Ni)
- électrode à disque (Pt, Au, C. V. ...) recouverte d'un dépôt : or, mercure, cuivre obtenu simultanément lors de la préélectrolyse, ou d'un dépôt permanent effectué au préalable (65 - 68 - 70).

Ces électrodes sont principalement utilisées dans le cas des réactions d'oxydo-réduction, dont le domaine de potentiel s'étend beaucoup plus loin vers les valeurs anodiques. Ces électrodes présentent la propriété de donner lieu, lorsque la vitesse de rotation de l'électrode est grande, à un transfert reproductible de matière à leur surface. Ce transfert de matière est dû au mouvement convectif de la solution, du fait de son entraînement par l'électrode. L'utilisation de ces électrodes nécessite cependant certaines précautions : polissage, traitement spécial de la surface du disque entre chaque mesure.

Vu les progrès récents dans la réalisation des électrodes indicatrices et l'évolution des méthodes polarographiques, l'analyste possède un outil précieux pour la détection de traces minérales ou organiques.

CHAPITRE IV - APPAREILLAGE ET REACTIFS

IV.1 Appareils polarographiques

Nous disposons d'un polarographe impulsionnel du type PRG 5 de la marque TACUSSEL. Cet appareil renferme : le potentiostat, les circuits d'exploration de potentiel, de générateur d'impulsions, de mesure de courants, d'amortissement, et divers organes auxiliaires : décaleur, système de ralentissement, etc...

A l'unité de base type PRG 5, sont associés :

- un enregistreur potentiométrique du type EPL 2 avec tiroir TV 11 GD,
- un stand de mesure CPR 3 B qui comprend la cage de FARADAY (celle-ci élimine l'influence des signaux extérieurs parasites).

IV.2 Cellule de mesures

La cellule de mesure est en verre à double paroi, ce qui permet éventuellement la thermo-régulation des solutions à analyser.

Le couvercle de la cellule, en verre, comprend 5 cols rodés servant de supports aux électrodes, ainsi qu'au tube d'arrivée de l'azote.

L'ensemble : cellule et électrodes est placé dans la cage de FARADAY.

IV.3 Electrodes utilisées

Nous avons utilisé un montage à trois électrodes :

- l'électrode de référence est une électrode au calomel (ECS) saturé en KCl de type C 10,
- l'électrode auxiliaire est une électrode de platine de type Pt 11,
- l'électrode indicatrice est une électrode à disque tournant EDI - SOLEA - TACUSSEL. Elle permet d'agiter la solution durant la préélectrolyse ; la vitesse de rotation de l'électrode est contrôlée par un amplificateur d'asservissement de vitesse de type "CONTREVIT" de fabrication TACUSSEL.

Nous disposons de plusieurs embouts d'électrode : en platine, or, carbone vitreux, carbure de bore.

L'électrode qui sera utilisée pour le dosage de l'Arsenic est une électrode en carbone vitreux (Figure 5).

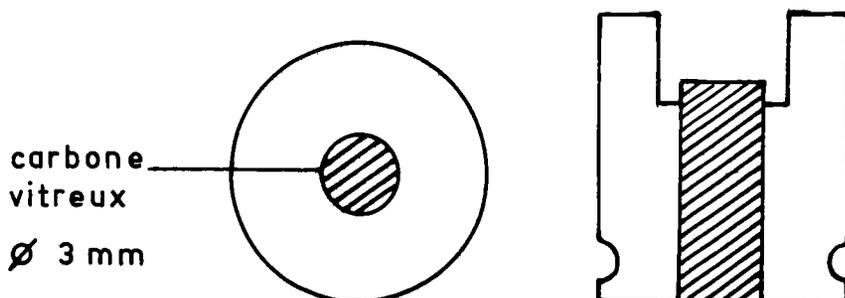


Figure 5 : Embout d'électrode à disque tournant en carbone vitreux

La surface active de l'électrode est de 7 mm^2 . Les pièces d'isolement et d'étanchéité en polytétrafluoréthylène, sont chimiquement inertes.

Pour éviter la dégradation de l'électrode au cours de mesures répétées, un traitement spécial de la surface du disque est nécessaire. La surface de l'électrode est polie quotidiennement sur une polisseuse MECAPOL 2 B (PRESI). Le polissage se fait avec des suspensions diamantées MECAPREX, référence 1 DE et 3 DE, sur des tissus de polissage RAM (granulométrie 0 à 3μ), et ensuite sur des tissus de polissage NT (granulométrie 2 à 4μ).

IV.4 Produits utilisés

- Tous les produits utilisés sont de qualité analytique (MERCK ou PROLABO RP).

- L'eau est purifiée par double distillation après passage sur résines échangeuses d'ions.

- Les solutions étudiées ont été préparées directement ou par dilutions successives, à partir des solutions étalons, et ne sont en général pas conservées plus d'un mois (les solutions étalons d'As(V), de concentration 10^{-4} ML^{-1} , contenant le thiosulfate, sont refaites journallement).

- L'azote servant au dégazage des solutions est de l'azote U ; il est préalablement lavé dans l'eau bidistillée.

- Les ajouts dosés sont effectués à l'aide de micropipettes EPPENDORF de $10 \mu\text{l}$, $50 \mu\text{l}$ ou $500 \mu\text{l}$, à embouts en polyéthylène interchangeables (la valeur faible des volumes en solution ajoutée

lors des dosages quantitatifs autorise à ne pas faire de correction de volume dans le calcul des concentrations.

- La verrerie utilisée est lavée à l'acide nitrique concentré, puis soigneusement rincée à l'eau tri-distillée.

CHAPITRE V - MISE AU POINT DU DOSAGE DE L'ARSENIC TRIVALENT

Dans les différents travaux signalés dans la littérature, nous pouvons constater, d'une part que l'électrode de travail était soit une électrode de mercure (31 - 32 - 36 - 39 - 40 - 41 - 43 - 45), soit une électrode solide de platine (46 - 50), d'or (46) ou de graphite (47 - 48 - 49), et, d'autre part, que les milieux acides contenant des ions chlorures s'étaient révélés comme étant les plus favorables (31 - 32 - 40 - 43 - 45 à 50).

Certains auteurs ont remarqué une augmentation de la sensibilité de la technique, lorsqu'il y a dépôt simultané d'ions Cu (II), Au (III), Pd (II), Pt (IV), Pb (II) ou Bi (III) (45 à 50).

Ce sont donc ces résultats qui vont nous servir pour la mise au point du dosage de l'Arse nic trivalent. Nous signalons enfin que les milieux acides complexants contenant du pyrogallol (31 - 32 - 74) paraissent être des milieux favorables à la réduction de l'As (V) en solution, et nous essaierons donc un milieu contenant du pyrogallol.

V.1 Essais préliminaires

V.1.1 Milieu chlorhydrique

Dans un premier temps, nous nous sommes fixé arbitrairement un milieu chlorhydrique molaire et une concentration en As (III)

de 10^{-6}ML^{-1} . Nous avons essayé différents types d'électrodes à disque tournant : en platine, or, carbone vitreux, carbure de bore.

Pour différents potentiels de préélectrolyse, nous avons suivi les pics de redissolution de l'Arsenic tout en faisant varier le temps de préélectrolyse. En dernier lieu, nous avons essayé de faire varier la concentration en Arsenic en nous fixant le potentiel de préélectrolyse à $-0,6 \text{ V} / \text{ECS}$ et le temps de préélectrolyse t_e à 1 minute.

Quelle que soit l'électrode de travail choisie, nous n'avons pas obtenu les résultats souhaités. Les pics de redissolution ressemblaient plus à des vagues, et dans le cas particulier de l'électrode d'or, nous n'avons pas pu observer de relation linéaire entre la hauteur du pic de redissolution et la concentration en Arsenic, bien que certains auteurs (46) aient mis cette relation en évidence.

D'autre part, nous avons pu constater un manque de sensibilité de la méthode ainsi qu'une mauvaise reproductibilité des mesures.

De ce fait, nous éliminons toutes ces électrodes.

Certains travaux (46 à 50) mentionnent que la sensibilité et la sélectivité des électrodes solides étaient nettement améliorées en effectuant un dépôt simultané de mercure, d'or ou de cuivre ; nous nous sommes alors orienté vers l'utilisation d'un dépôt simultané d'or et d'Arsenic sur l'électrode solide de carbone vitreux.

Notre choix d'une telle électrode est basé sur l'idée que l'électrode indicatrice n'intervient pas uniquement comme un support conducteur à un autre dépôt, mais également comme un catalyseur de la réaction électro-chimique. Dans ce cas, il est bien évident qu'un dépôt divisé, présentant une plus grande surface, est préférable à une électrode lisse.

Le choix de l'or, plutôt que du mercure ou du cuivre qui semblent tous deux favoriser les dépôts d'Arsenic, ne s'explique que par la position du potentiel de réoxydation de l'or par rapport au potentiel de l'Arsenic (les potentiels de réoxydation du mercure ou du cuivre sont situés très près de celui de l'Arsenic dans le milieu choisi).

Nous effectuons donc un dépôt simultané d'or et d'Arsenic sur une électrode en carbone vitreux en milieu chlorhydrique.

Les solutions d'or sont préparées à partir de sel mixte d'or et de sodium contenant un minimum de 50 % d'or (AuCl_3 , NaCl , $2 \text{H}_2\text{O}$ Prolabo).

Nous avons remarqué très rapidement que l'importance du dépôt d'or influençait la détermination des pics de redissolution, et nous avons alors essayé différentes concentrations en chlorure d'or (10^{-3} - 10^{-6}ML^{-1}).

Nous constatons qu'une concentration en or de $2 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$ paraît tout à fait convenable. La valeur d'une telle concentration peut s'expliquer aisément. En effet, le dépôt d'or doit être



suffisamment important pour que l'Arse nic se dépose directement sur l'électrode dès le début de la préélectrolyse. Dans ce cas, une concentration 10 à 100 fois supérieure à celle de l'Arse nic semble tout à fait normale. D'autre part, compte tenu de la position du pic de réoxydation de l'or qui se rapproche d'autant plus de celui de l'Arse nic que le dépôt est important, cette concentration en or doit être limitée supérieurement.

Après chaque mesure, afin de retrouver une électrode identique à elle-même, nous avons dû "purger" l'électrode, c'est-à-dire que nous effectuons une dizaine de défilements de potentiels de 0 à + 1 V / ECS, à grande vitesse (400 mV/s), avec agitation de la solution. Ce procédé de "purge" de l'électrode est plus efficace que de maintenir l'électrode à un potentiel de + 1 V / ECS pendant un temps donné.

Dans ces conditions, nous avons essayé différents milieux chlorhydriques 0,1 à + 2 N, et nous avons pu observer un pic de redissolution de l'Arse nic à + 0,5 V / ECS. Néanmoins, les pics n'étaient pas très reproductibles, et ils n'augmentaient pas lorsqu'on faisait varier la concentration en Arse nic.

V.1.2 Milieu acétate de zinc - Milieu acide acétique

Le milieu acétate de zinc (pH voisin de 7) avait été utilisé pour doser l'As (III) par polarographie impulsionnelle (39). Aussi, nous l'avons essayé en redissolution anodique.

Il n'a pas apporté de résultats satisfaisants, susceptibles d'exploitation analytique. Nous observons deux pics de redissolution de l'Arse nic à :

- 0,25 V / ECS et + 0,9 V / ECS.

Si nous suivons les variations des hauteurs de ces deux pics en fonction de la concentration en Arsenic, nous obtenons des courbes ayant une forme parabolique (Figure 6). Ce phénomène peut s'expliquer par un mauvais fonctionnement de l'électrode de travail.

Nous rencontrons le même phénomène en remplaçant le milieu acétate de zinc par un milieu acide acétique.

Ces milieux ne peuvent pas être considérés comme satisfaisants.

V.1.3 Milieu chlorhydrique - pyrogallol

Comme nous l'avons signalé précédemment, les milieux acides contenant du pyrogallol ou pyrocatechol (74) étaient favorables à la formation de complexes avec l'As(V), et ceux-ci étaient alors électro-actifs en polarographie classique (31 - 32). Nous avons donc utilisé d'une manière tout à fait empirique le pyrogallol dans le cas de l'Arse nic trivalent.

Nous nous sommes fixé un milieu chlorhydrique 0,5 N, une concentration en pyrogallol de $2 \cdot 10^{-3} \text{ML}^{-1}$ et une concentration en chlorure d'or de $2 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$.

Nous constatons une amélioration des courbes de redissolution se traduisant par la présence d'un seul pic de réoxydation (+ 0,125 V / ECS) relativement sensible. Néanmoins, lorsque nous multiplions les essais, nous observons une diminution progressive de la hauteur du pic, ce qui nous a amené à étudier la

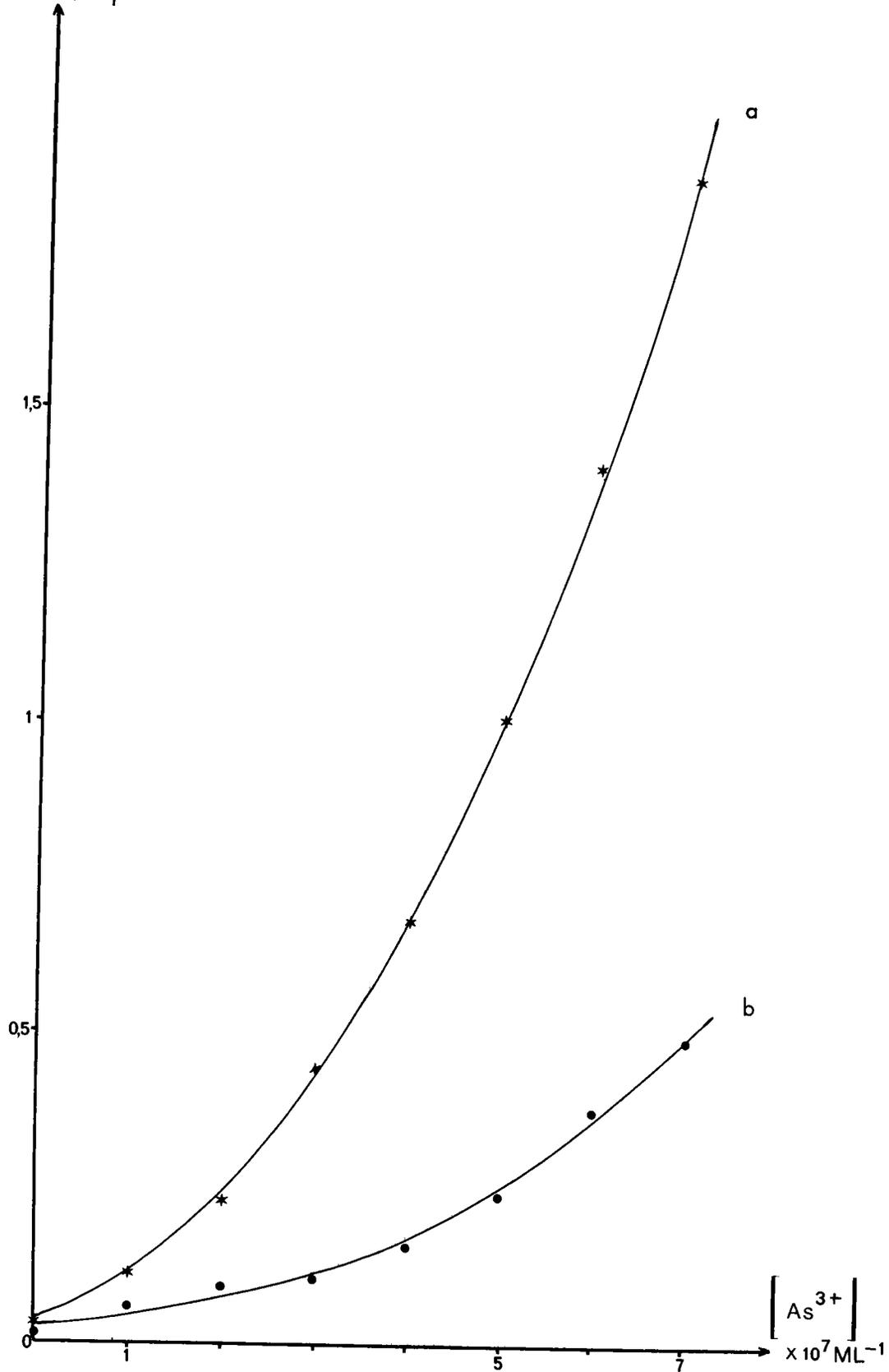


Figure 6 : Variation de la concentration en As (III)

Milieu : acétate de zinc $t_e = 1$ mn

a. Pic de redissolution à $+0,9$ V/ECS

b. Pic de redissolution à $-0,25$ V/ECS

variation de la hauteur du pic de redissolution en fonction du potentiel de préélectrolyse $I_p = f(V_e)$. On constate l'absence totale de palier (Figure 7). La chute brutale à partir d'un potentiel de $-0,55 \text{ V} / \text{ECS}$ s'explique facilement par la formation d'hydrogène à l'électrode de travail et le dégagement simultané d'arsine AsH_3 . Ceci permettrait donc d'expliquer le fait que les pics ne soient pas très stables.

En se fixant un potentiel de $-0,55 \text{ V} / \text{ECS}$, nous avons fait varier la concentration en Arsenic pour un temps de préélectrolyse de 1 minute. Les pics de redissolution sont bien proportionnels aux faibles concentrations en Arsenic, mais très rapidement un phénomène de saturation apparaît. En diminuant le temps de préélectrolyse, c'est-à-dire en diminuant par conséquent la quantité de dépôt à l'électrode, nous avons pu augmenter le domaine de validité de la relation $I_p = k c$ (à temps de préélectrolyse constant) (Figure 8).

Ce même phénomène de saturation apparaît lorsque l'on fait varier le temps de préélectrolyse, la concentration en Arsenic restant alors constante (Figure 9).

Cette saturation qui existe dans le dosage de nombreux éléments (54 - 55 - 73) apparaît dans le cas présent un peu prématurément, puisqu'elle est déjà sensible à quelques 10^{-7} ML^{-1} et pour des temps de préélectrolyse de 30 à 60 secondes.

Il est à noter que cette saturation n'apparaît pas régulièrement pour la même quantité de dépôt ; de ce fait, il est difficile d'utiliser ce résultat à des fins analytiques.

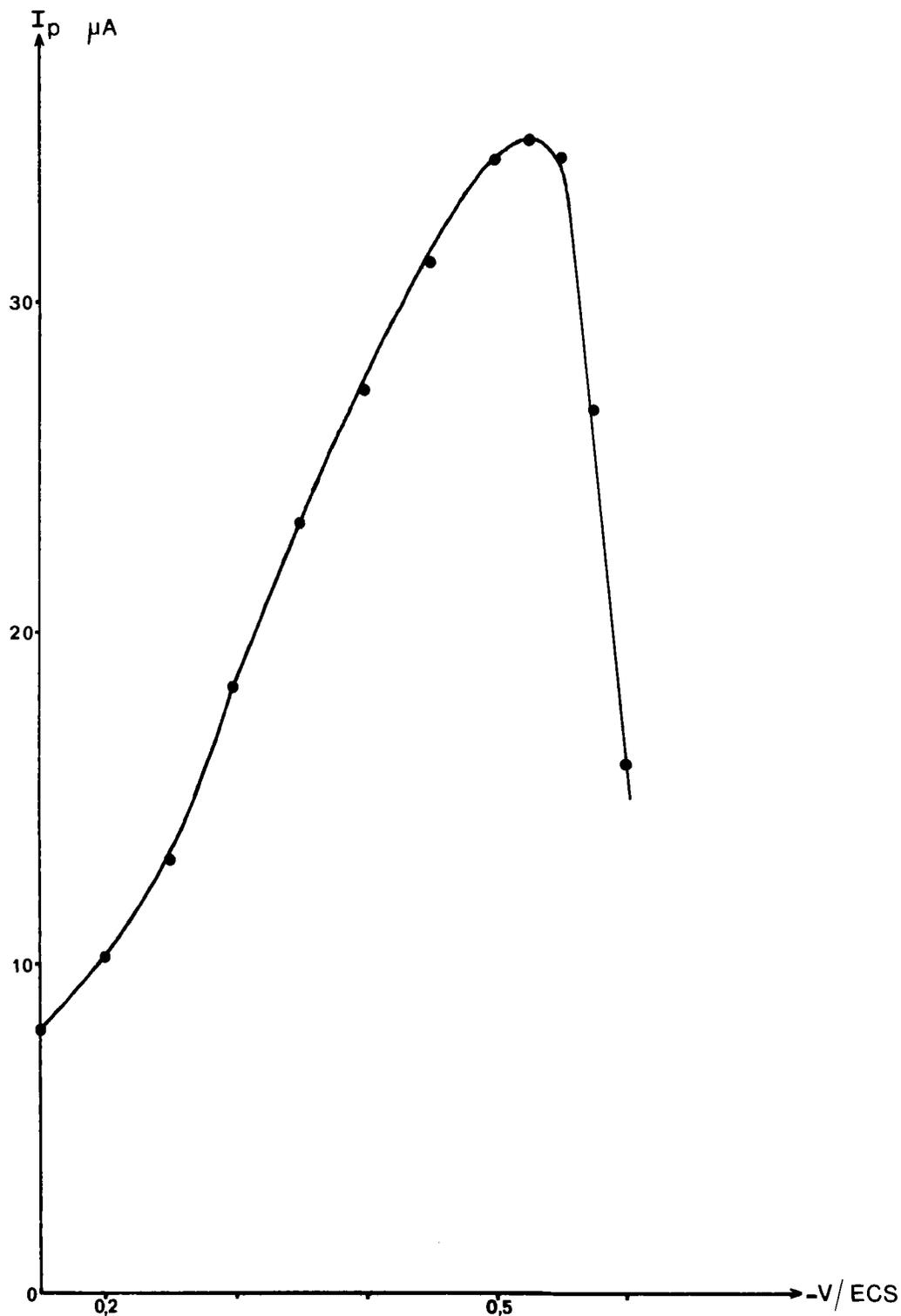


Figure 7 : Variation du potentiel de préélectrolyse
 Cas d'une solution $5 \cdot 10^{-6} ML^{-1}$ en As (III)
 Milieu : HCl + pyrogallol + Au (III)

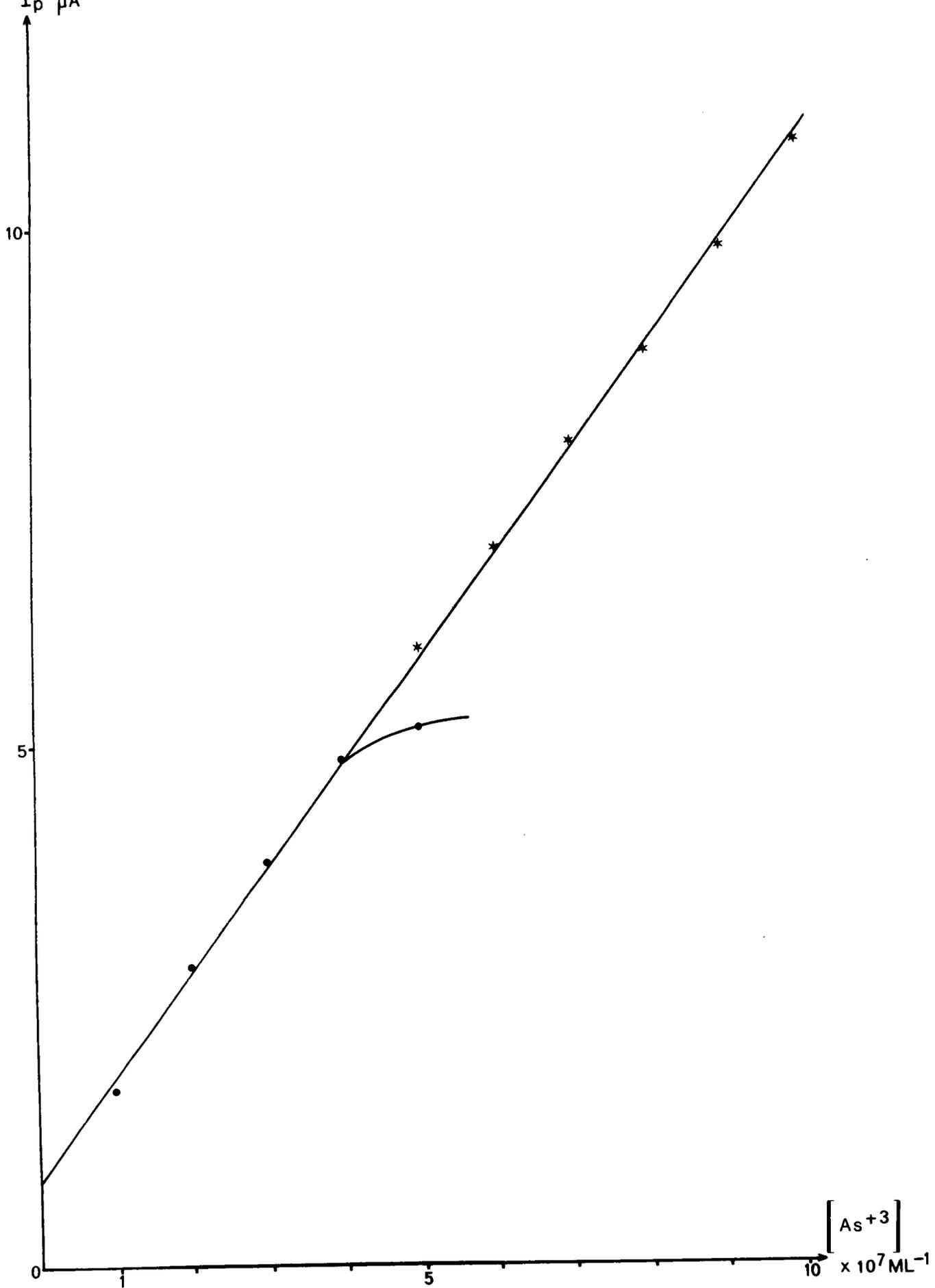


Figure 8 : Variation de la concentration en As (III)

Milieu : HCl + pyrogallol + Au (III)

temps de dépôt = 30 s

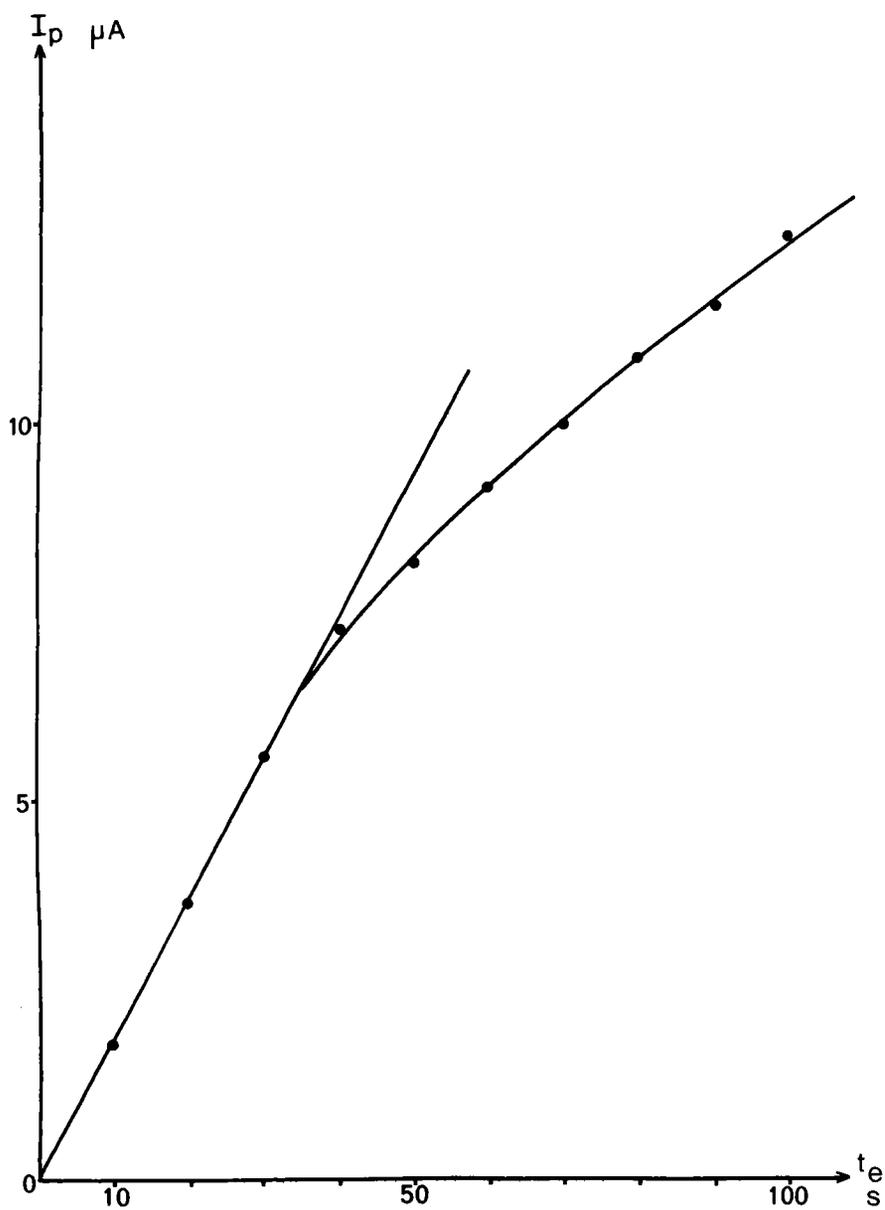


Figure 9 : Variation du temps de préélectrolyse
 Cas d'une solution $10^{-6} ML^{-1}$ en As (III)

Nous avons cherché à retarder cette saturation en jouant sur la concentration en or (par analogie avec le dosage du bismuth (73). Nous n'avons constaté aucune amélioration notable dans les résultats.

Nous avons également envisagé de faire varier la concentration en pyrogallol. Lorsque la concentration en pyrogallol est plus forte, (10^{-2}ML^{-1}), on perd de la sensibilité, ce qui est peu favorable au dosage de traces d'Arse n i c . Lorsque l'on diminue la concentration en pyrogallol (10^{-4}ML^{-1}), il apparaît deux pics de redissolution de l'Arse n i c et le phénomène de saturation est encore plus précoce.

Nous pouvons conclure que ce milieu : HCL - pyrogallol ne nous donne nullement satisfaction, bien que nous ayons obtenu parfois des résultats corrects.

L'absence de palier pour la courbe $I_p = f(V_e)$ n'est certainement pas étrangère à la mauvaise reproductibilité des mesures. En effet, à $-0,55 \text{ V} / \text{ECS}$, nous sommes à la limite de la chute brutale de la hauteur du pic, due à l'apparition simultanée d'hydrogène H_2 et d'arsine As H_3 . Ces dégagements gazeux ne se font pas toujours au même potentiel car leurs surtensions dépendent en outre de l'état de surface de l'électrode.

Nous verrons dans une étude ultérieure que ce potentiel de $-0,55 \text{ V} / \text{ECS}$ est nécessaire, non pas pour la réduction de As (III) en As (0) , mais pour la réduction d' Au (III) en Au (0) sur l'électrode de carbone vitreux. Nous pouvons donc penser que ce dépôt d'or n'est pas entièrement reproductible d'une mesure à l'autre.

Nous avons également constaté qu'au cours des essais, la solution dans la cellule se colorait en violet. Cette évolution représente très certainement l'oxydation du pyrogallol.

Pour la suite de notre étude, nous avons donc envisagé de garder le milieu HCl 0,5 N et les chlorures d'or : $2 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$, mais de remplacer le pyrogallol par un autre polyphénol : résorcinol - pyrocatechol. Nous envisageons également tout simplement le même milieu en présence de phénol.

V.1.4 Milieu chlorhydrique - résorcinol ou pyrocatechol

Les résultats obtenus avec le résorcinol ou le pyrocatechol sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec le pyrogallol, et de ce fait, inexploitable en chimie analytique.

V.1.5 Milieu chlorhydrique - phénol

En remplaçant les polyphénols par le phénol (la concentration en phénol étant de $5 \cdot 10^{-3} \text{ML}^{-1}$), nous constatons une très nette amélioration des résultats. Les courbes $I_p = f(c)$ à temps de préélectrolyse constant et $I_p = f(t)$ à concentration constante, présentent une bonne linéarité, ceci dans un domaine de concentration en Arsenic suffisamment large. De même, la reproductibilité des mesures est très satisfaisante.

Néanmoins, les courbes $I_p = f(c)$ présentent un léger arrondi aux environs de l'origine (Figure 10) Cet arrondi est plus ou moins accentué d'une mesure à l'autre, et ceci représente un inconvénient sérieux à la réalisation d'un bon dosage.

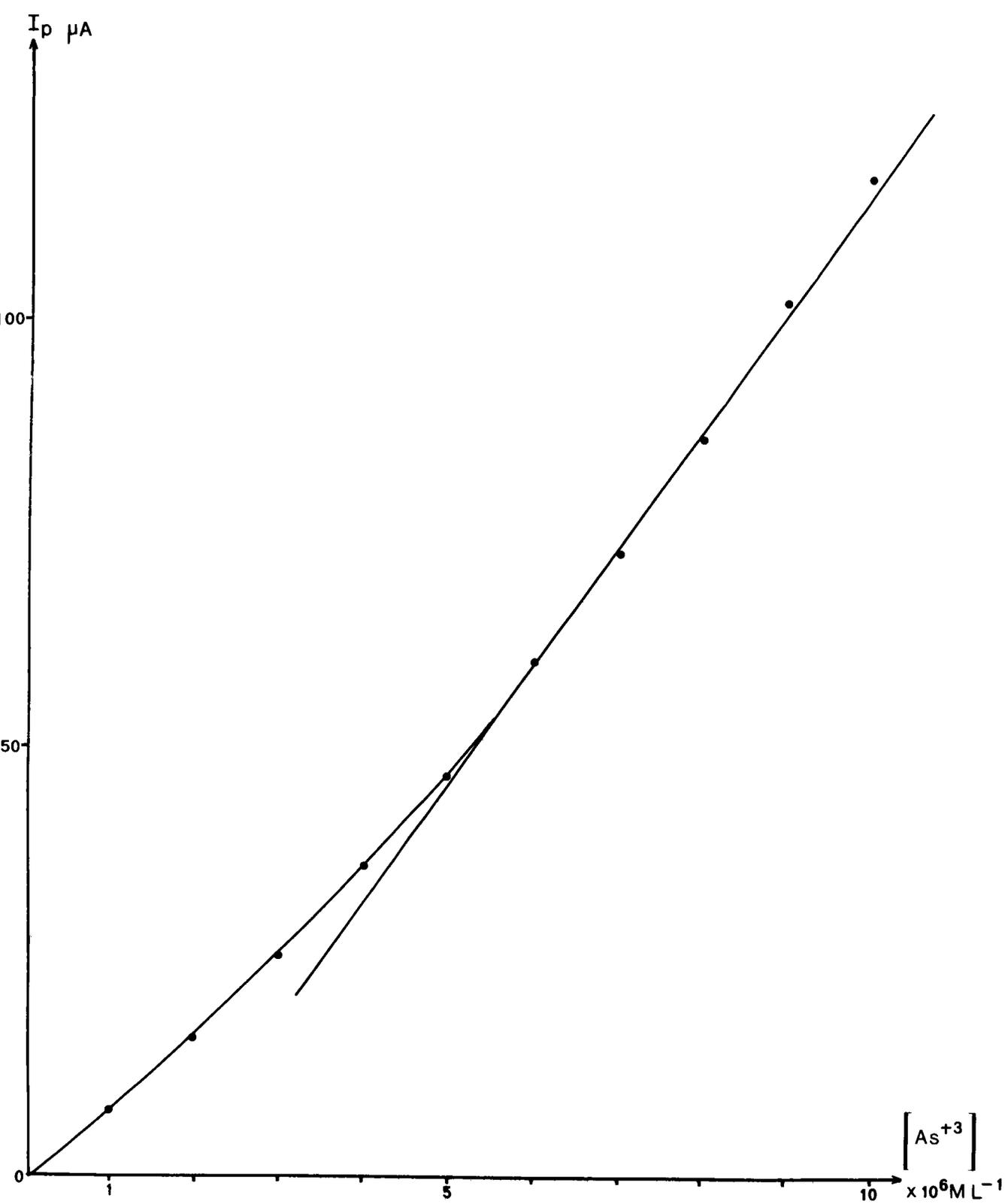


Figure 10 : Variation de la concentration en As (III)

Milieu : HCl + phénol + Au (III)

$t_e = 30 s$

Avant d'apporter une nouvelle modification à la méthode de dosage, nous avons cherché à expliquer les raisons de l'amélioration.

En faisant l'étude du choix du potentiel de préélectrolyse, c'est-à-dire $I_p = f(V)$, pour une concentration en As (III) de 10^{-6}ML^{-1} et un temps de préélectrolyse de 1 minute, nous constatons l'existence d'un large palier de potentiel pour lequel le courant I_p est constant (Figure 11). Il est donc possible, dans ces conditions, de choisir un potentiel de préélectrolyse sans risque de dégagement d'hydrogène ou d'arsine. Il semble également qu'en présence de phénol, l'or se dépose à un potentiel moins négatif (ceci s'expliquerait facilement si l'on admettait une complexation plus importante de Au (III) en présence de pyrogallol ou d'autres polyphénols qu'en présence de phénol). Si nous tenons compte que l'or peut se déposer en milieu chlorhydrique à un potentiel de $-0,3 \text{ V} / \text{ECS}$ (73), cette hypothèse de complexation semble tout à fait vraisemblable.

Une autre observation vient confirmer cette hypothèse. On constate en effet que la réoxydation du dépôt d'or se fait à un potentiel moins positif en présence de pyrogallol qu'en présence de phénol.

La présence de phénol dans l'électrolyte support est donc favorable, non seulement au niveau de la réduction de l'Arsenic et de la formation du dépôt d'or, mais également au niveau de la redissolution du dépôt, c'est-à-dire au niveau de l'oxydation de l'Arsenic.

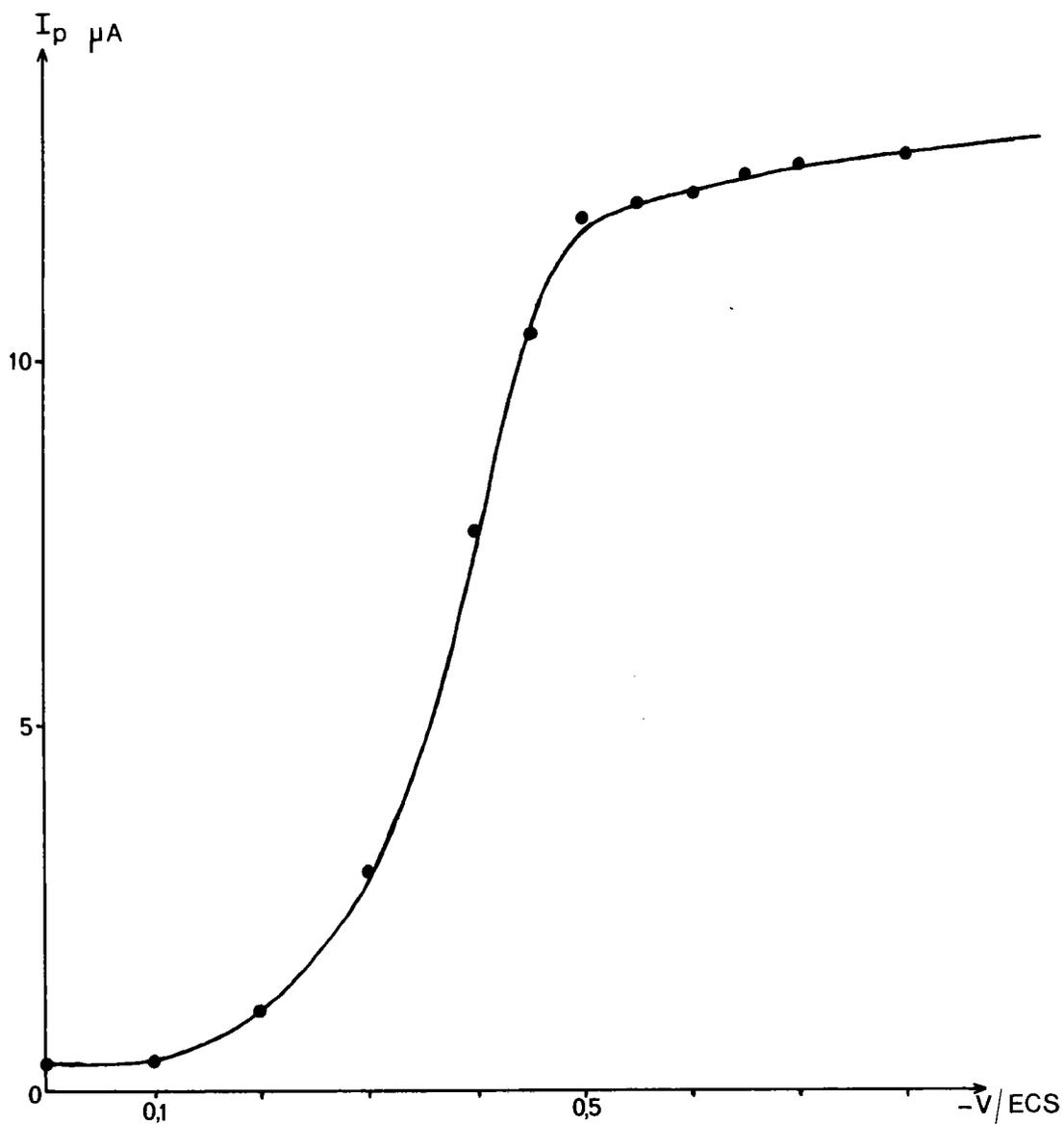


Figure 11 : Variation du potentiel de préélectrolyse
Cas d'une solution $10^{-6} ML^{-1}$ en As (III)
Milieu : HCl + phénol + Au (III)

En vue d'améliorer la technique, il ne semble pas nécessaire de modifier le milieu, à savoir : $\text{HCl } 0,5 \text{ N} + \text{phénol} : 5 \cdot 10^{-3} \text{ ML}^{-1}$, celui-ci nous ayant conduit à une très nette amélioration des résultats.

La seule modification à apporter semble se situer au niveau de l'électrode de travail. Nous avons pensé qu'au lieu d'effectuer un dépôt simultané d'or et d'Arse nic sur l'électrode de carbone vitreux, il était préférable de travailler avec un dépôt d'or préformé. Ce dépôt préalable est obtenu à partir d'une solution de chlorure d'or, par préélectrolyse à un potentiel de $- 0,55 \text{ V} / \text{ECS}$. La seule précaution à prendre dans ce cas est de veiller à la conservation du dépôt d'or à l'électrode au cours des différentes manipulations, en particulier lors de la purge (élimination des dernières traces d'Arse nic à l'électrode). Il faudra veiller à ne pas atteindre des potentiels trop positifs de façon à ne pas réoxyder le dépôt d'or.

D'autre part, ce dépôt d'or se faisant de manière indépendante, il sera possible de moduler la formation de ce dépôt, en particulier d'envisager les deux possibilités suivantes :

- dépôt d'or à l'électrode par préélectrolyse courte à partir d'une solution de chlorure d'or de concentration élevée;
- dépôt d'or à l'électrode par préélectrolyse longue à partir d'une solution de chlorure d'or de faible concentration.

Il est bien évident que, selon les conditions d'obtention du dépôt d'or, les propriétés physiques de ce dépôt seront différentes. En effet, avec un dépôt rapide, nous obtiendrons très certainement un dépôt moins lisse, plus spongieux que dans le cas inverse.

L'électrode de travail jouant à la fois le rôle d'un support conducteur et le rôle d'un catalyseur, nous pouvons penser dès à présent qu'avec un dépôt obtenu par préélectrolyse courte, nous aurons une catalyse plus efficace.

V.2 Etude et préparation de l'électrode de travail

La quantité de dépôt d'or sur l'électrode a été définie expérimentalement, de telle manière que la saturation soit retardée le plus possible, c'est-à-dire avoir le domaine le plus large possible, dans lequel I_p est proportionnel à la concentration en Arsenic et au temps de préélectrolyse.

V.2.1 Influence du dépôt d'or sur le potentiel de préélectrolyse

A partir d'une solution de chlorure d'or en milieu chlorhydrique 0,5 N, de concentration comprise entre $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-3} \text{ML}^{-1}$, l'or est déposé électrolytiquement à l'électrode de carbone vitreux, à un potentiel de 0,55 V/ ECS pendant une durée de

- 10 minutes pour la solution de chlorure d'or de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$,
- 5 minutes pour la solution de chlorure d'or de $5 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$,
- 30 secondes pour la solution de chlorure d'or de $5 \cdot 10^{-3} \text{ML}^{-1}$.

La quantité d'or déposée à l'électrode est la même puisque nous avons fait varier le temps de préélectrolyse en fonction de la concentration en chlorure d'or.

Nous avons alors étudié la variation de la hauteur du pic de redissolution de l'Arse n i c , en fonction du potentiel de préélectrolyse (l'électrolyte support est constitué par HCl 0,5 N + phénol $5 \cdot 10^{-3} \text{ML}^{-1}$) (Figure 12).

Nous constatons qu'un dépôt d'or obtenu pendant une durée de 5 minutes donne la courbe présentant la meilleure régularité avec un potentiel relativement bien défini (Figure 12 a).

La courbe obtenue pour un dépôt d'or correspondant à une durée de 30 secondes semble encore donner satisfaction, tout en présentant un palier moins bien défini (Figure 12 b).

Quant aux résultats obtenus pour un dépôt d'or correspondant à une préélectrolyse de 10 minutes, ils sont peu encourageants. Nous remarquons en particulier une diminution très marquée de la sensibilité, une augmentation de la surtension de l'Arsenic sur cette électrode, et de ce fait, un palier plus court (Figure 12 c). Ce résultat est tout à fait compatible avec le rôle catalytique que nous prêtons à notre électrode de travail, et cette solution sera donc éliminée.

Nous nous sommes fixé un dépôt d'or à l'électrode de carbone vitreux, obtenu à partir d'une solution de chlorure d'or de $5 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$, pendant une durée de 5 minutes au potentiel de $-0,55 \text{ V} / \text{ECS}$. Nous n'éliminons pas pour autant l'autre possibilité (dépôt obtenu pendant une durée de 30 secondes).

Nous avons choisi comme potentiel de préélectrolyse la valeur $V_e = -0,4 \text{ V} / \text{ECS}$ dans toutes nos mesures, et nous pouvons affirmer dès à présent qu'il s'est révélé tout à fait satisfaisant. En effet, à ce potentiel, la réduction de l'As (III) est pratiquement totale et toute possibilité de dégagement d'hydrogène ou d'arsine est éliminée.

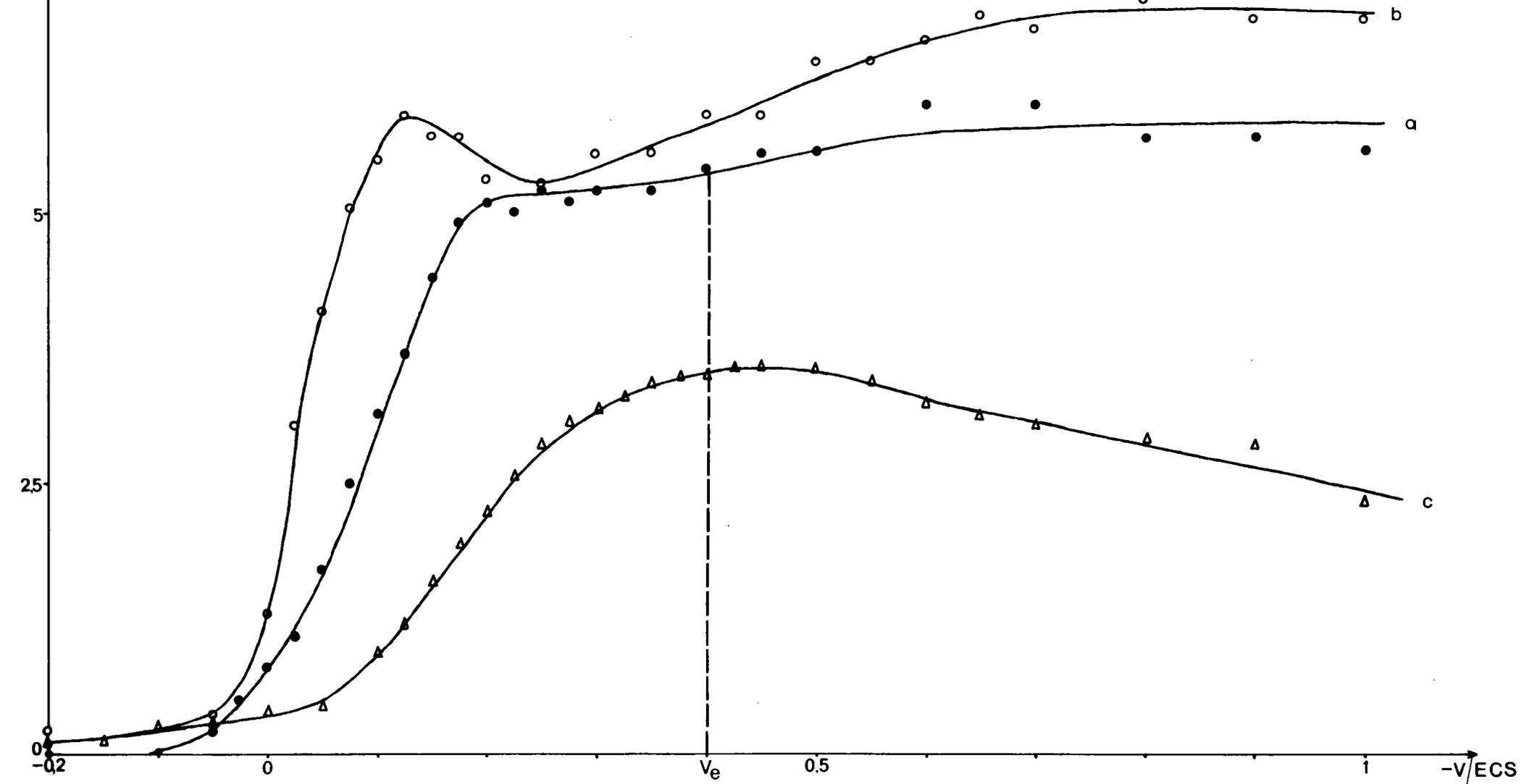


Figure 12 : Influence du dépôt d'or sur la variation du potentiel de préélectrolyse
 Cas d'une solution $5 \cdot 10^{-7} \text{ML}^{-1}$ en As (III)

Remarque : Nous avons vérifié que si l'on avait un dépôt d'or plus important (dépôt d'or obtenu par préélectrolyse de 30 secondes dans une solution de chlorure d'or de $5 \cdot 10^{-2} \text{ML}^{-1}$ (Figure 13 a) ou dépôt d'or obtenu par préélectrolyse de 10 mn dans une solution de chlorure d'or de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ML}^{-1}$ (Figure 13 b), les courbes $I_p = f(V)$ ne présentent plus de palier. Dans ces conditions, il est difficile de faire un choix de potentiel de préélectrolyse, et d'obtenir a fortiori une bonne reproductibilité des mesures et une relation linéaire entre I_p et la concentration en Arsenic.

V.2.2 Préparation de l'électrode de travail

Nous utilisons un embout cylindrique de carbone vitreux monté sur une électrode tournante. Pour éviter le phénomène de dégradation au cours des mesures, nous régénérons la surface de l'électrode par un polissage effectué avec un matériel que nous avons décrit précédemment.

A partir d'une solution de chlorure d'or, en milieu chlorhydrique 0,5 N, de concentration $5 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$, l'or est déposé électrolytiquement à l'électrode de carbone vitreux à un potentiel de $-0,55 \text{ V} / \text{ECS}$ pendant une durée de 5 minutes, l'électrode tournant à la vitesse de 500 tours/minute. L'électrode ainsi constituée est rincée à l'eau bidistillée puis introduite dans la cellule de mesure.

V.2.3 Application au dosage de l'Arsenic trivalent

Compte tenu des études précédentes, le dosage de l'As (III)

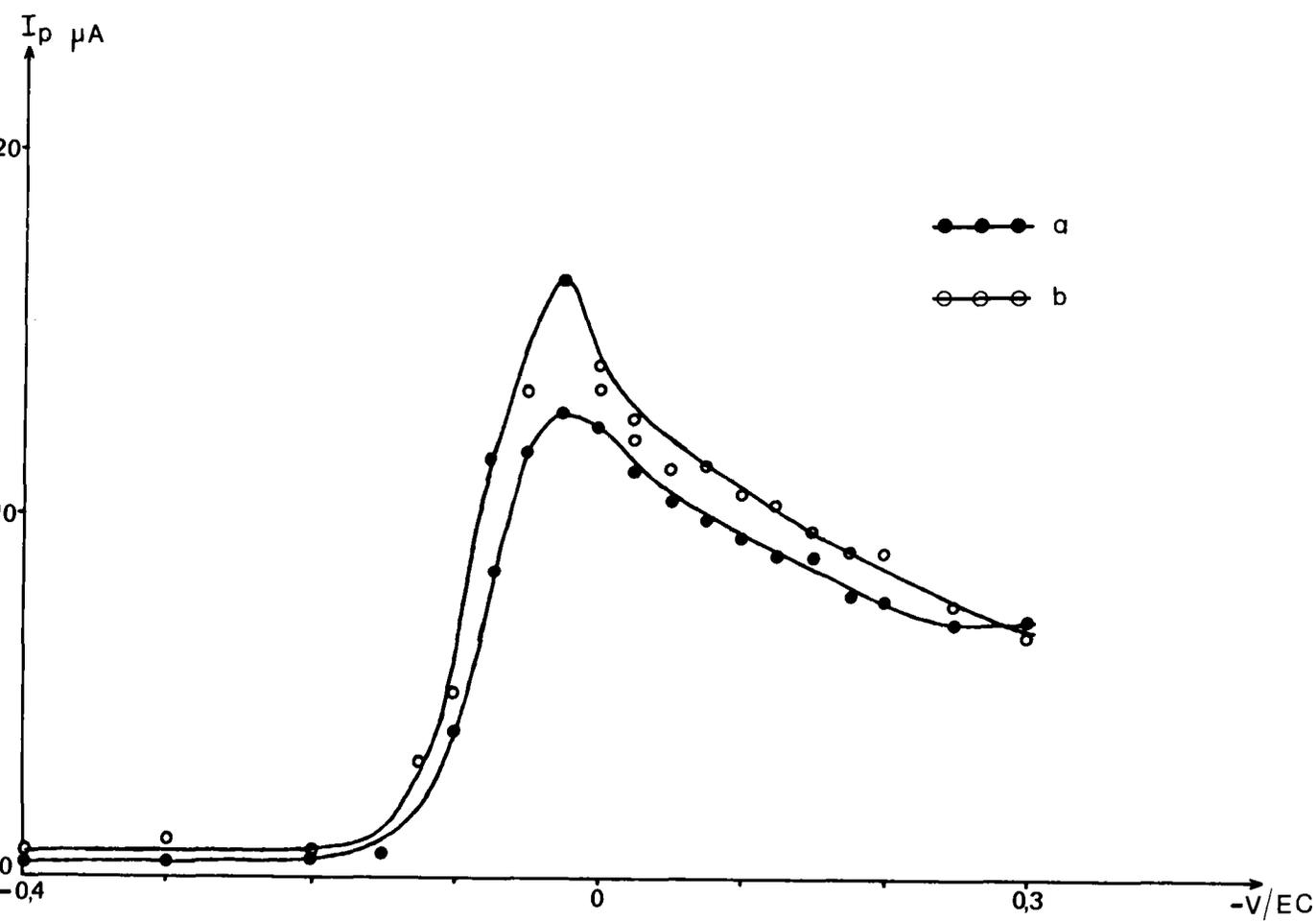


Figure 13 : Influence du dépôt d'or sur la variation du potentiel de préélectrolyse
 Cas d'une solution $5 \cdot 10^{-7} \text{ML}^{-1}$ en As (III)

est effectué dans un milieu chlorhydrique 0,5 N, en présence de phénol : $5 \cdot 10^{-3} \text{ML}^{-1}$.

Le potentiel de préélectrolyse a été fixé à $-0,4 \text{ V} / \text{ECS}$.

Dans ces conditions, le potentiel du pic de redissolution de l'As (III) se situe à $+0,1 \text{ V} / \text{ECS}$ (Figure 4). Cette valeur n'a pas un caractère absolu, et nous avons pu remarquer, au cours de nos essais, des fluctuations (le potentiel du pic de redissolution pouvant varier de $+0,05 \text{ V}$ à $+0,2 \text{ V} / \text{ECS}$) qui peuvent être fonction :

- soit de l'état de surface de l'électrode de travail,
- soit de la concentration en Arsenic dans la solution à analyser.

Nous avons vérifié la relation I_p proportionnelle à la concentration en As (III) pour un temps de préélectrolyse constant, et I_p proportionnelle au temps de préélectrolyse t_e pour une concentration en As (III) constante.

D'autre part, nous avons vérifié la reproductibilité des mesures, ainsi que la précision et la sensibilité.

Les paramètres utilisés sont les suivants :

- électrolyte support : HCl 0,5 N + phénol $5 \cdot 10^{-3} \text{ML}^{-1}$,
- potentiel de préélectrolyse : $V_e = -0,4 \text{ V} / \text{ECS}$,
- fréquence des impulsions : 20 mV,
- vitesse de défilement des potentiels : 20 mV/s,
- vitesse de rotation de l'électrode : 500 tours/mn,
- potentiel de repos : $-0,1 \text{ V} / \text{ECS}$,

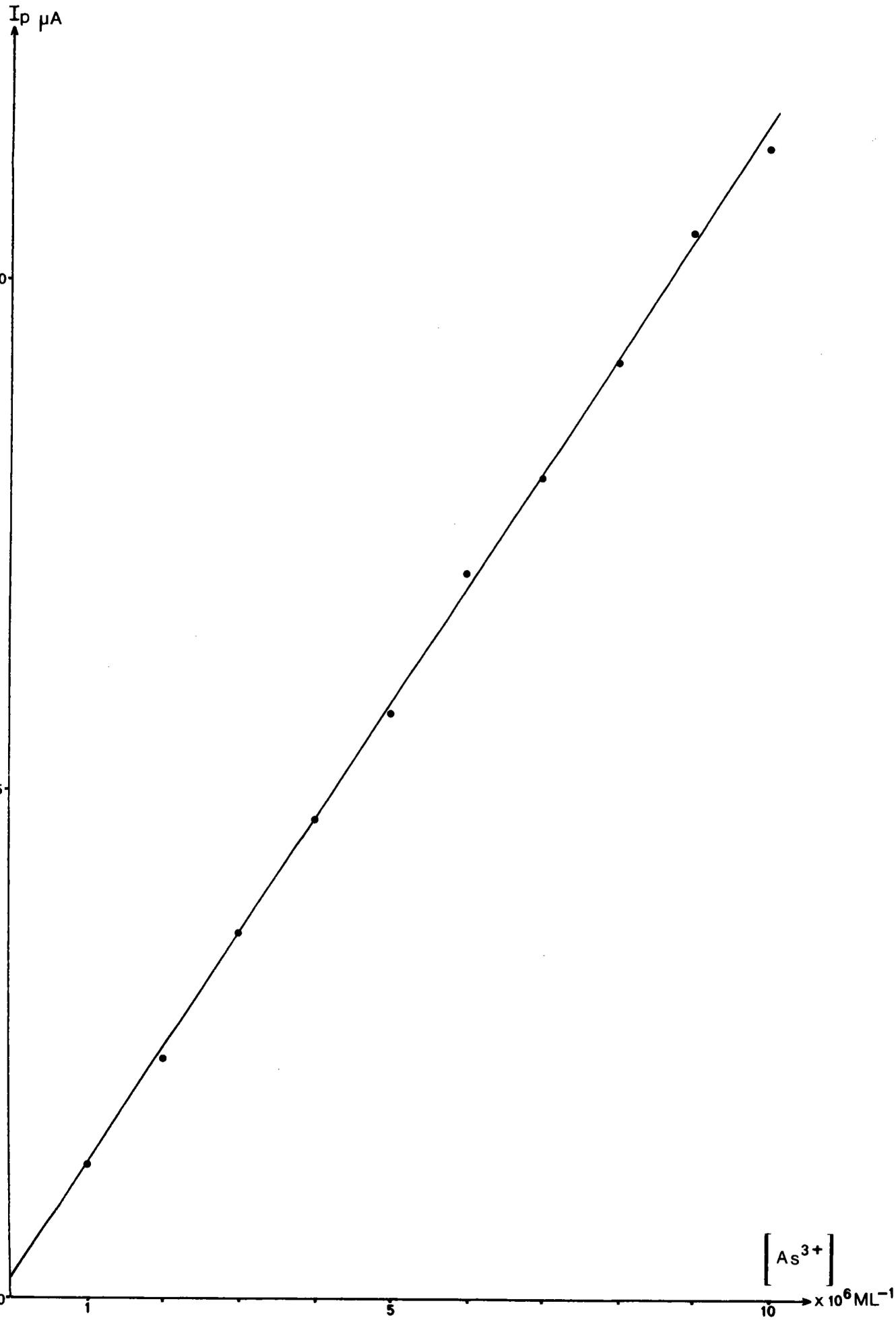


Figure 14 : Variation de la concentration en As (III)



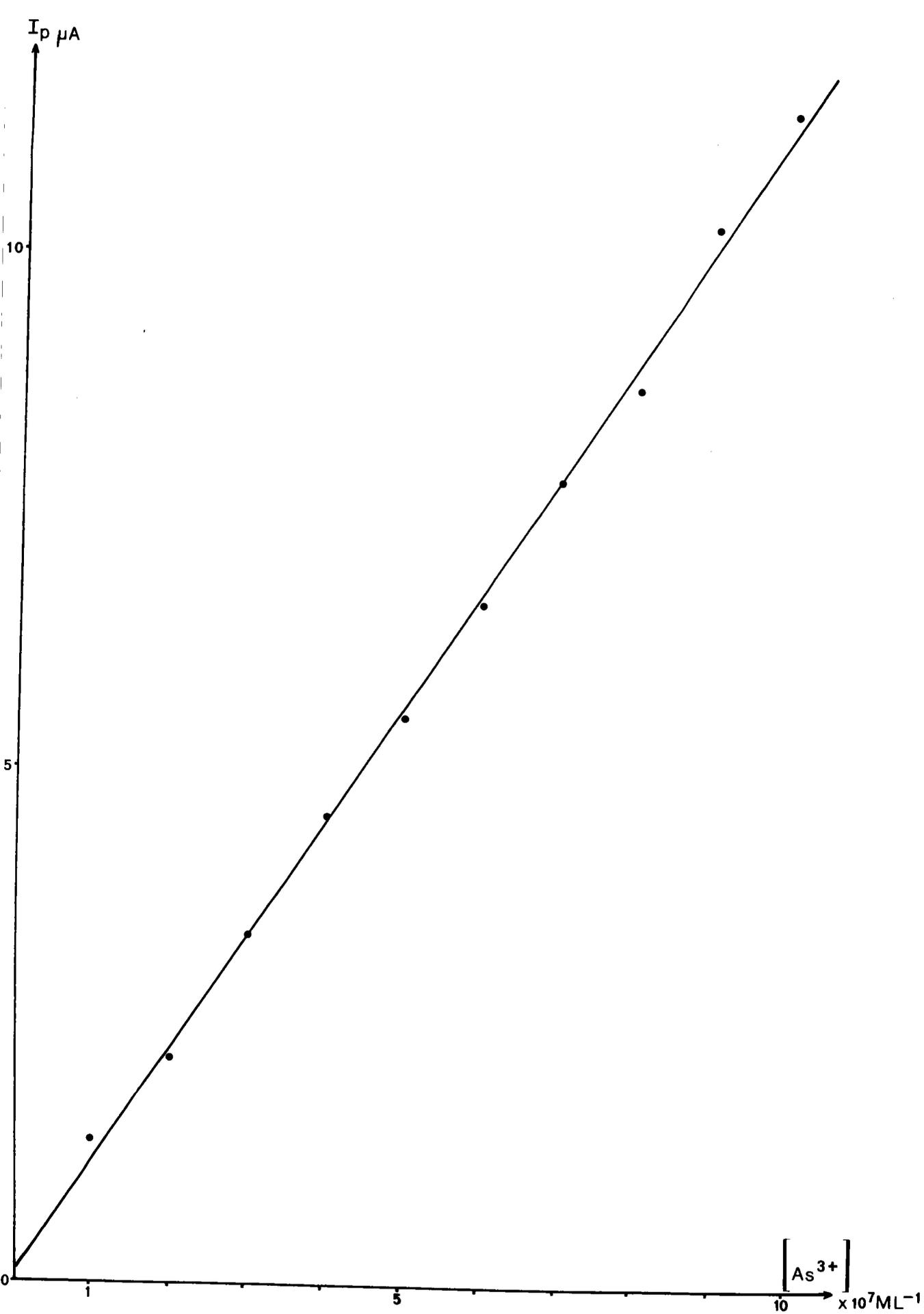


Figure 15 : Variation de la concentration en As (III)

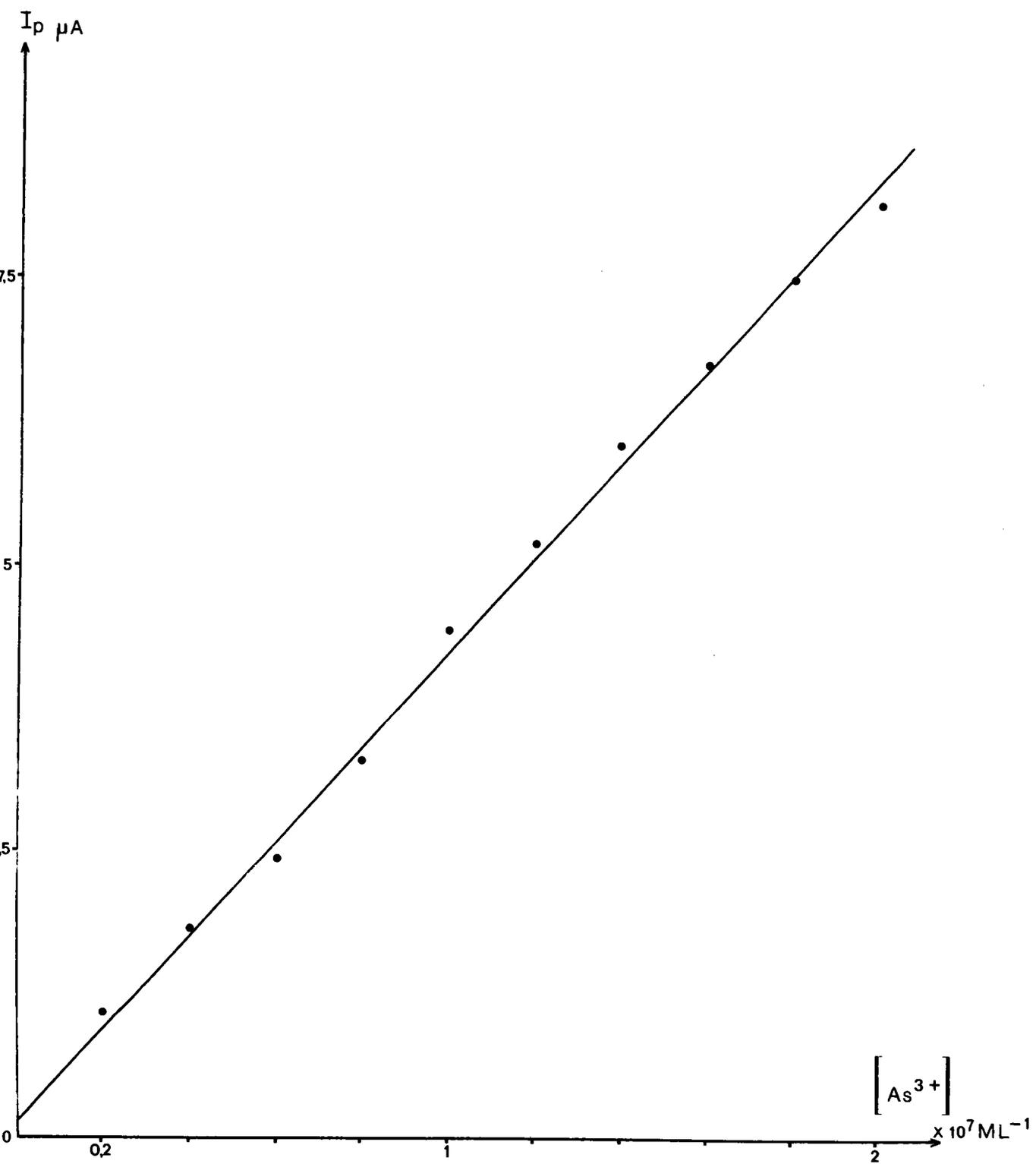


Figure 16 : Variation de la concentration en As (III)

- temps de repos : 15 secondes,
- balayage de potentiel : - 0,1 V à + 0,4 V / ECS.

Tous les dosages sont effectués par la méthode des ajouts dosés.

Entre chaque mesure, nous éliminons les traces d'Arsenic à l'électrode en "purgeant" l'électrode, c'est-à-dire que l'on fait défiler une dizaine de fois à grande vitesse (400 mV/s) les potentiels de - 0,4 V à + 0,6 V / ECS (en allant jusqu'à + 0,6 V / ECS, le dépôt d'or à l'électrode de travail n'est pas altéré).

Lors des études en fonction de la concentration en Arsenic, le temps de préélectrolyse varie entre 15 secondes et 1 minute suivant le domaine de concentration utilisée :

- 30 secondes pour une concentration en As (III) variant de 10^{-6}ML^{-1} à 10^{-5}ML^{-1} (sensibilité 125 $\mu\text{A}/12,5 \text{ mV}$) (Figure 14),
- 1 minute pour une concentration en As (III) variant de 10^{-7}ML^{-1} à 10^{-6}ML^{-1} (sensibilité 25 $\mu\text{A}/12,5 \text{ mV}$) (Figure 15).

Le temps de préélectrolyse est de 5 minutes pour une concentration en As (III) inférieure à $2 \cdot 10^{-7} \text{ML}^{-1}$ (sensibilité 12,5 $\mu\text{A}/12,5 \text{ mV}$) (Figure 16).

Nous pouvons conclure que la hauteur du pic de redissolution I_p est proportionnelle à la concentration en As (III) dans le domaine de concentration : 10^{-8}ML^{-1} - 10^{-5}ML^{-1} .

Nous avons vérifié la proportionnalité entre I_p et le temps de préélectrolyse t_e pour une concentration en As (III) de $5 \cdot 10^{-7} \text{ML}^{-1}$ (Figure 17).

Pour une concentration en As (III) de 10^{-6}ML^{-1} , la proportionnalité est vérifiée tant que la durée de préélectrolyse est inférieure à 5 minutes (Figure 18). Au delà, il apparaît un phénomène de "saturation" ; le résultat est tout à fait conforme à la théorie élaborée par BILLAUD F. dans sa thèse (54), et confirmé depuis par de nombreuses observations (73). En effet, pour un temps de préélectrolyse de 5 minutes, la quantité d'Arse nic déposée à l'électrode lors de la préélectrolyse est trop importante pour être réoxydée totalement lors de la redissolution. Il sera donc indispensable de travailler avec des temps de préélectrolyse très brefs, afin d'éviter cet inconvénient en analyse quantitative.

Nous présentons sur la Figure 19 l'évolution des pics de redissolution de l'As (III), en fonction du temps de préélectrolyse, la concentration en As (III) étant de 10^{-6}ML^{-1} .

De nos études, nous pouvons conclure que la détermination de la concentration en As (III) par polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique est tout à fait satisfaisante dans le domaine des teneurs supérieures à quelques 10^{-8}ML^{-1} . La reproductibilité des mesures est bonne. Pour des teneurs en As (III) supérieures à 10^{-5}ML^{-1} , il est nécessaire, afin de limiter l'importance du dépôt à l'électrode de travail,

$\rho \mu A$

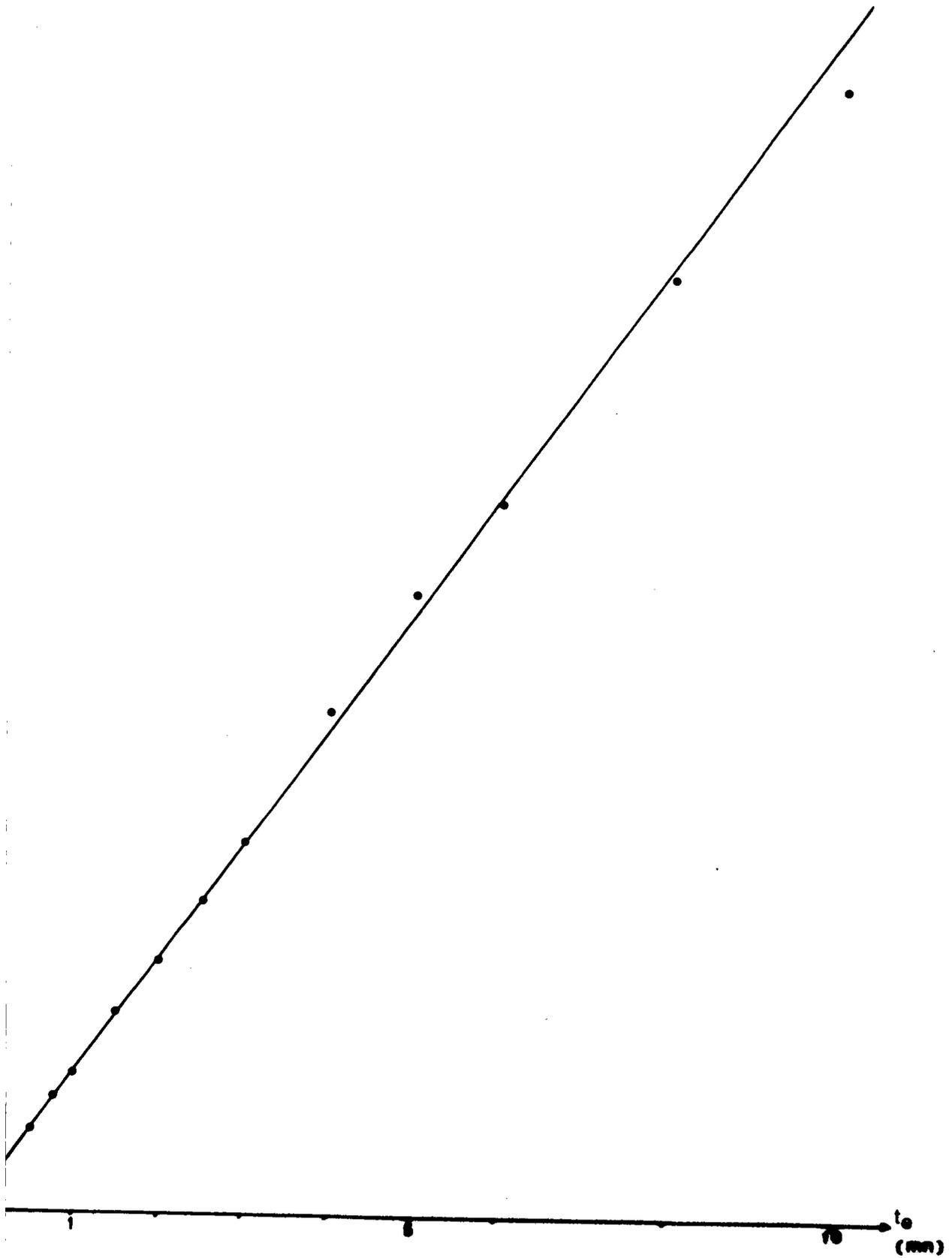


Figure 17 : Variation du temps de préélectrolyse
Cas d'une solution $5 \cdot 10^{-7} \text{ML}^{-1}$ en As (III)

ρ μA

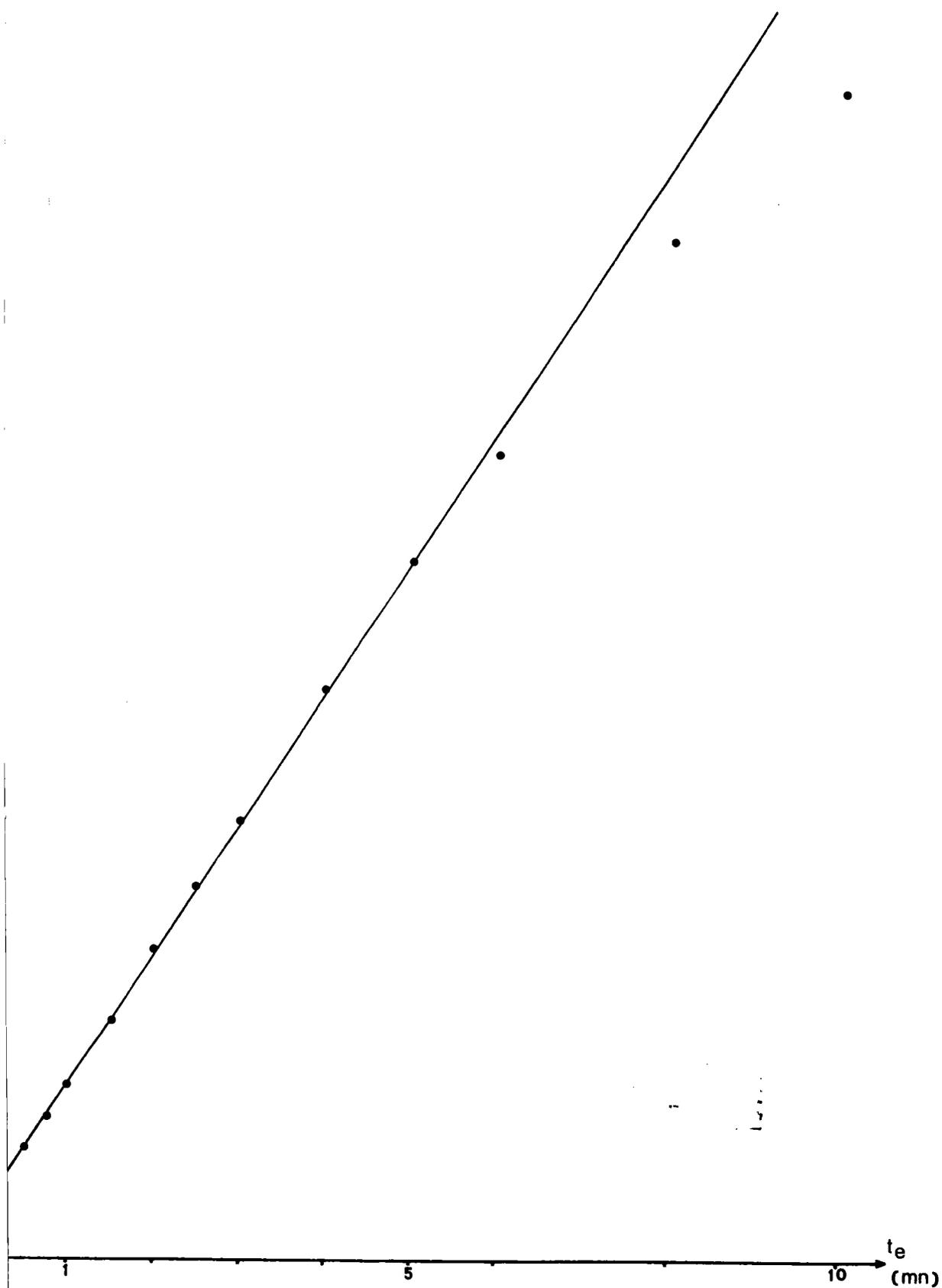


Figure 18 : Variation du temps de préélectrolyse
Cas d'une solution 10^{-6}ML^{-1} en As (III)

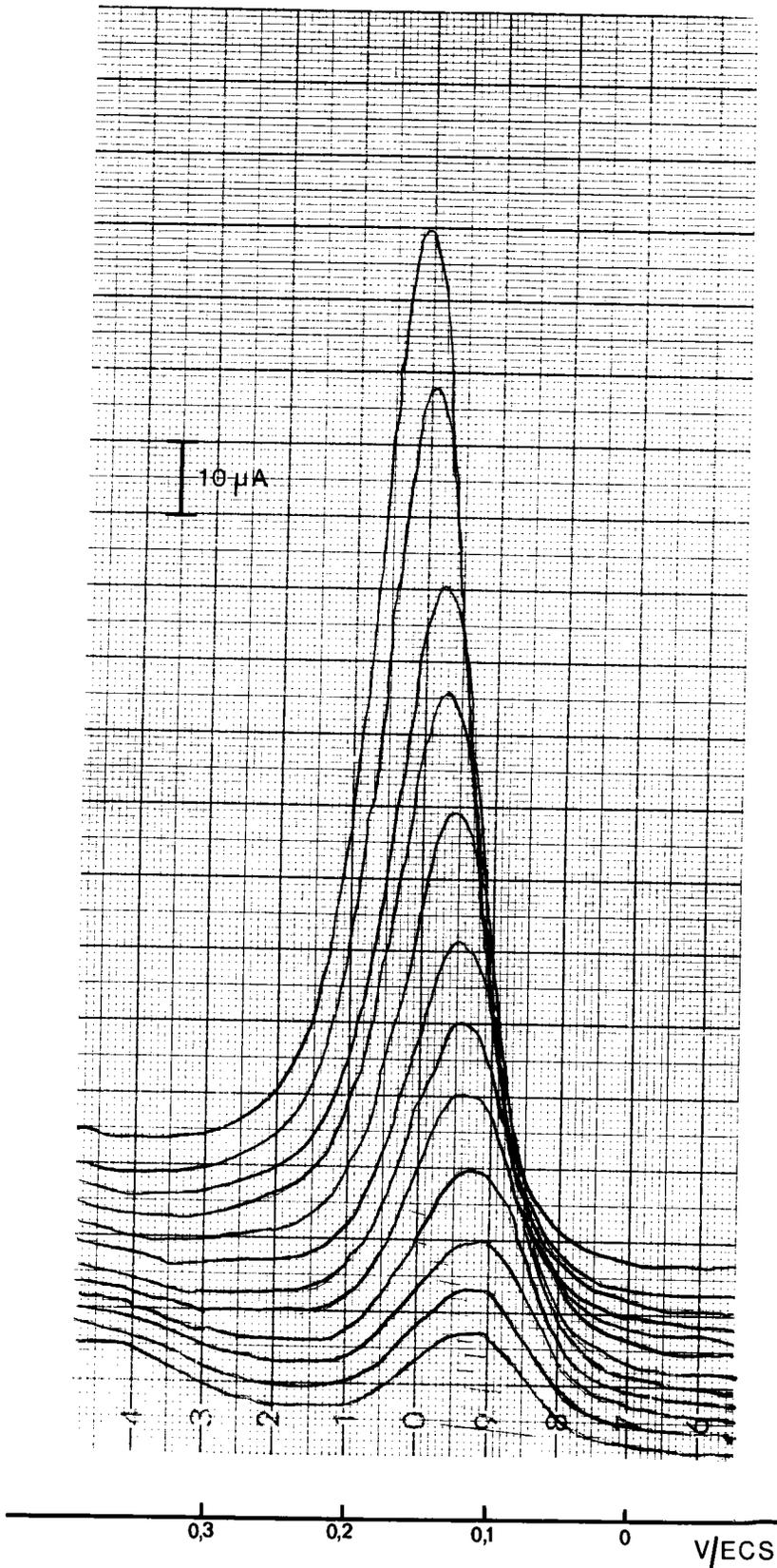


Figure 19 : Polarogrammes de l'As (III)

Variation du temps de préélectrolyse

Cas d'une solution 10^{-6}ML^{-1} en As (III)

de faire des préélectrolyses très courtes, ou, ce qui est largement préférable pour des raisons de précision, de diluer la solution à analyser. Cette remarque est générale au dosage des éléments par cette technique polarographique.

Après ce résultat très positif, un problème reste cependant en suspens ; en effet, il serait intéressant de connaître le rôle joué par le phénol dans le cas du dosage de l'As (III).

Nous avons pu vérifier qu'en l'absence de phénol, les pics sont peu sensibles et peu reproductibles. Le phénol joue donc un rôle prépondérant, et nous avons cherché à vérifier, par une expérimentation simple, s'il intervenait lors de la préélectrolyse ou lors de la réoxydation du dépôt d'Arse nic . Pour cela, nous avons, d'une part déposé de l'Arse nic en présence et en absence de phénol ; d'autre part, nous avons effectué la redissolution du dépôt obtenu lors de la préélectrolyse, en présence et en absence de phénol. Nous avons constaté que la phénol intervient lors de la réduction de l'As (III) alors qu'il n'est pas indispensable au niveau de la redissolution. Nous pouvons donc conclure que le phénol joue un rôle catalytique au niveau de la réduction de l'As (III) en As (0), par formation d'un composé As (III) - phénol très électro-actif.

Remarque : Il est à noter que les polyphénols : pyrogallol - pyrocatéchol, résorcinol donnaient des résultats sensiblement similaires à ceux obtenus avec le phénol quand on utilise une électrode de carbone vitreux recouverte au préalable d'un dépôt d'or.

CHAPITRE VI - MISE AU POINT DU DOSAGE DE L'ARSENIC PENTAVALENT

VI.1 Essais de dosage direct de l'Arsenic pentavalent

Du fait de sa structure électronique, l'Arsenic peut exister à l'état d'oxydation + 3 et + 5. Aussi, il nous paraissait intéressant de pouvoir doser l'Arsenic pentavalent comme nous avons pu le faire avec l'Arsenic trivalent,

Comme le signale la littérature (1 - 31 - 32), la réduction électrolytique de As (V) en As (III) puis As (0) est assez difficile, à moins de consentir une certaine surtension. La faible électro-activité de l'Arsenic pentavalent nécessiterait, pour le réduire, quantitativement, un potentiel très négatif, certainement bien inférieur à $-1 \text{ V} / \text{ECS}$. Or, nous sommes particulièrement limité vers les potentiels négatifs, compte tenu qu'en dessous de $-0,6 \text{ V} / \text{ECS}$, nous assistons simultanément à un dégagement d'hydrogène et d'arsine. Il semble donc, dans ces conditions, qu'il soit difficile de réduire l'As (V) en As (0).

Dans un second temps, nous avons cherché à réduire toujours électrochimiquement l'As (V) après complexation préalable de As (V) en un composé réputé électro-actif. Ce complexe résulte de l'action du pyrogallol avec l'As (V) en milieu perchlorique (31 - 32) (les auteurs préconisaient un milieu acide non complexant comme HClO_4 , car l'emploi d'ions chlorures, qui

sont des ions complexants de l'As (V) ou de l'As (III) pouvaient se présenter comme concurrents du pyrogallol lors de la complexation). La concentration en complexant doit être limitée, car il y a possibilité d'action de celui-ci sur l'électrode de travail (électrode de carbone vitreux recouverte d'un dépôt préalable d'or), par suite d'une complexation Au (III) - pyrogallol.

Pour deux concentrations en acide perchlorique (0,5 N et 1 N), et pour des concentrations en pyrogallol variables ($2 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-5} ML^{-1}), nous n'obtenons aucun pic de redissolution de l'Arsenic qui soit exploitable en chimie analytique. En effet, il existe bien un pic de redissolution, mais quelle que soit la concentration en Arsenic, la hauteur du pic ne varie pas. De ce fait, ce milieu a été abandonné.

N'ayant pas rencontré d'autres complexants de l'As (V) dans nos publications, nous avons envisagé de réduire As (V) en As (III), puis de doser l'As (III) obtenu par la méthode que nous avons décrite précédemment.

VI. 2 Réduction de As (V) en As (III) par différents réducteurs

Il existe un certain nombre de réducteurs susceptibles de réduire quantitativement As (V) en As (III) ($\tau = 46 - 77$ à 80).

Parmi les plus courants, on peut citer :

- les ions I^- (78),
- l'anhydride sulfureux SO_2 (par l'intermédiaire du bisulfite ou métabisulfite, en milieu acide) (1 - 46),

- les ions Cu (I), Ti (III) (1 - 78),
- la poudre d'antimoine (78),
- le mélange métabisulfite de sodium + thiosulfate (77),
- le thiosulfate de sodium (1 - 79 - 80).

Compte tenu des possibilités d'action de certains réducteurs sur l'électrode de travail et de l'existence de certaines interférences, nous allons voir que ce large choix va se limiter très rapidement.

VI.2.1 Action des ions I^-

Les ions I^- sont reconnus comme étant d'excellents réducteurs de l'As (V) (certains auteurs (1) préconisent même d'ajouter des traces d'iodures à d'autres réducteurs pour accélérer la réaction de réduction.

La présence des ions I^- dans la solution s'est révélée incompatible avec nos conditions de dosage de l'As (III), l'électrode de travail se détériorant très rapidement. Ceci est très certainement dû à la formation superficielle d'iodure d'or.

Il était donc indispensable d'éliminer d'une manière quantitative l'excès d'iodures ainsi que les traces d'iode formées lors de la réduction. Pour cela, nous avons envisagé d'oxyder les traces d'iodures en iode par Fe (III) ou Cu (II), et d'extraire ensuite l'iode par le chloroforme. Pour une séparation complète, il était indispensable d'extraire de nombreuses fois, ce qui enlève tout intérêt à cette méthode.

VI.2.2 Action de l'anhydride sulfureux SO_2

En milieu chlorhydrique et à chaud, SO_2 ou tout autre composé équivalent : bisulfite - métabisulfite réduit As (V) en As (III) (1 - 46 - 78). Par suite de la température élevée, un fort pourcentage de l'excès de SO_2 est éliminé. Néanmoins, nous avons pu constater expérimentalement que les traces de SO_2 existant en solution gênaient le dosage de l'As (III), par suite de la formation de complexes : or - sulfite sur l'électrode de travail.

Nous avons essayé d'éliminer les traces de SO_2 restantes par barbotage à l'azote. Les résultats n'ont pas été concluants et nous avons abandonné ce procédé de réduction.

Certains auteurs (46) avaient cependant utilisé cette solution pour réduire As (V) en As (III), bien qu'ils travaillaient avec une électrode à base d'or.

VI.2.3 Action des ions Cu (I), Ti (III) ou de la poudre d'antimoine

Nous réunissons sous une même rubrique tous ces réducteurs, puisqu'ils vont produire des effets semblables, à savoir :

- réduction de As (V) en As (III),
- interférence de ces éléments avec l'Arsenic.

Ces composés sont utilisés pour réduire l'As (V) en As (III). Il est bien évident que ces réductions nécessitent un excès de réducteur.

L'excès de Ti (III) faisait augmenter considérablement le pic de redissolution de l'Arse nic , mais celui-ci devenait pratiquement indépendant de la concentration en Arse nic .

Il est difficile d'expliquer l'interférence du titane sur l'Arse nic , car il est peu vraisemblable qu'au potentiel de préélectrolyse auquel nous travaillons, il y ait formation de titane à partir de Ti (III).

La réduction de As (V) en As (III) par les ions Cu (I) introduit des ions Cu (II) qui gênent le dosage de l'As (III).

Lors de la réduction de As (V) par la poudre d'antimoine, il y a formation d'ions Sb (III) en solution, réductibles simultanément à l'Arse nic en Sb (0) et réoxydables en Sb (III), à un potentiel très voisin de celui de l'Arse nic .

Pour toutes ces raisons, tous ces réducteurs ne peuvent être utilisés.

VI.2.4 Action des thiosulfates

Certains auteurs (77) recommandent le mélange métabisulfite de sodium + thiosulfate pour réduire quantitativement l'As (V) en As (III). Comme nous l'avons signalé, la présence de SO₂ est indésirable dans nos conditions de dosage, aussi le mélange métabisulfite de sodium + thiosulfate ne pourra pas être utilisé.

Une très ancienne publication (80) signalait la réduction

possible de l'As (V) en As (III) par le thiosulfate seul, en milieu acide.

Néanmoins, l'utilisation de ce composé nous amène à vérifier trois choses :

- le thiosulfate réduit quantitativement As (V) en As (III), même pour des domaines de concentration faibles (10^{-6} - 10^{-7} ML^{-1}), car la publication se réfère à des concentrations bien supérieures ,
- contrôler le bon fonctionnement de l'électrode de travail, car le thiosulfate donne des complexes très stables avec l'or (81),
- déterminer la concentration limite en thiosulfate, compatible avec le dosage de l'Arsenic .

L'utilisation de thiosulfate pour le dosage de l'Arsenic (V) nous a donné des résultats qui semblaient être favorables. Nous devons cependant, au préalable, rechercher la concentration en thiosulfate nécessaire pour que la réduction soit quantitative dans un temps relativement court (quelques minutes), sans provoquer pour autant une dégradation de l'électrode de travail et, de ce fait, la rendre inutilisable.

Dans un milieu chlorhydrique 0,5 N, nous avons étudié l'influence de la concentration en thiosulfate ($4 \cdot 10^{-5}$ ML^{-1} à 10^{-3} ML^{-1}).

Pour chaque concentration en thiosulfate, nous suivons l'évolution de la hauteur du pic de redissolution de l'As (V), en fonction du temps compté à partir du moment où l'Arsenic est ajouté (la concentration en Arsenic étant de $5 \cdot 10^{-7}$ ML^{-1}).

D'après les courbes, nous constatons que la vitesse de réduction varie très peu avec la concentration en thiosulfate. La réduction n'est pas immédiate. Une durée de 5 à 7 minutes est nécessaire pour obtenir un pic reproductible et de hauteur maximale. Par contre, la concentration en thiosulfate influe sur la hauteur du pic de redissolution.

Une concentration en thiosulfate de : 10^{-3}ML^{-1} dans la solution à analyser dégrade rapidement l'électrode de travail, et la rend ainsi inutilisable.

Par contre, si nous travaillons avec une concentration en thiosulfate faible ($4 \cdot 10^{-5} \text{ML}^{-1}$), le pic de redissolution de l'Arsenic n'augmente pas proportionnellement en fonction des ajouts (phénomène de saturation).

On peut expliquer ce résultat en admettant que le thiosulfate réduit l'As (V), et qu'une concentration minimum en thiosulfate est nécessaire pour augmenter le domaine de validité des relations entre la hauteur du pic de redissolution et la concentration en Arsenic ou le temps de préélectrolyse (78). L'action du thiosulfate est liée certainement à la formation d'un complexe As (III) - thiosulfate lors de la redissolution anodique.

Une concentration en thiosulfate ($2 \cdot 10^{-4}$ ou $4 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$) paraît tout à fait adéquate dans la résolution du problème qui nous intéresse.

L'étalonnage se faisant par ajouts titrés, deux possibilités s'offrent à nous :

- soit ajouter de l'As (V) en quantité connue dans la solution de la cellule (milieu chlorhydrique 0,5 N + thiosulfate $4 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$). Dans ce cas, entre chaque ajout, une attente de 5 à 7 minutes sera nécessaire avant d'effectuer la mesure. Si l'on admet qu'un dosage précis nécessite 3 à 4 ajouts, ce processus allonge considérablement le dosage.
- soit faire des ajouts à partir d'une solution d'As (V) dans laquelle on aura au préalable ajouté du thiosulfate. Dans ce cas, les mesures peuvent être effectuées immédiatement.

Après avoir vérifié expérimentalement que les 2 solutions conduisaient à des résultats corrects, nous nous sommes orienté vers la deuxième par souci de rapidité du dosage.

Pour préparer notre solution étalon servant à doser l'Arsenic, nous avons envisagé de respecter le même rapport : thiosulfate / Arsenic que dans la cellule. Or, compte tenu que la concentration en Arsenic est plus importante, la concentration en thiosulfate devait être plus forte.

On observait alors une réaction secondaire, à savoir : apparition d'un trouble jaune qui était vraisemblablement du soufre résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le thiosulfate. Nous éliminions l'hypothèse d'une précipitation de sulfure d'Arsenic, car les hauteurs des pics de redissolution augmentaient proportionnellement en fonction des ajouts, même en présence de trouble.

Cependant, pour éliminer tout soupçon ou critique, nous avons cherché à supprimer cette réaction secondaire, ou tout au moins à la rendre négligeable, en diminuant la concentration en thiosulfate dans notre solution étalon.

En définitive, la solution servant à faire le dosage sera une solution d'As (V) : 10^{-4}ML^{-1} , préparée en milieu chlorhydrique 0,5 N en présence de thiosulfate : 10^{-4}ML^{-1} . Cette solution sera renouvelée une à deux fois par jour.

a. Choix du milieu

Nous retenons comme milieu définitif pour le dosage de l'As (V) : milieu chlorhydrique 0,5 N
thiosulfate : 4.10^{-4}ML^{-1}

b. Choix du potentiel de préélectrolyse

Lors du dosage de l'Arsenic (III), en présence de phénol, nous avons constaté qu'un dépôt d'or obtenu par préélectrolyse de 30 secondes dans une solution de chlorure d'or de 5.10^{-3}ML^{-1} , ou de 5 minutes dans une solution de chlorure d'or de 5.10^{-4}ML^{-1} , conduisait à des résultats tout à fait satisfaisants.

Or, dans le cas présent, étant donné l'action possible du thiosulfate sur l'or, nous avons pu vérifier expérimentalement qu'un dépôt obtenu à partir d'une préélectrolyse de 30 secondes dans une solution de chlorure d'or de 5.10^{-3}ML^{-1} nous donnait des résultats très corrects.

Avec l'électrode de travail ainsi constituée, et dans le

milieu que nous venons de définir, nous avons déterminé le potentiel de préélectrolyse V_e , en traçant la courbe $I_p = f(V)$, ceci pour une concentration en As (V) de 10^{-6}ML^{-1} (Figure 20).

Il semble qu'un potentiel de $-0,4 \text{ V} / \text{ECS}$ soit tout à fait acceptable.

Le fait de travailler au même potentiel de préélectrolyse nous permet d'affirmer que l'As (V) en présence de thiosulfate est réduit en As (III) qui est électro-actif.

D'autre part, la variation de la hauteur du pic de redissolution est sensiblement la même si l'on fait des ajouts de même concentration, soit d'As (III), soit d'As (V) pris à partir de la solution contenant du thiosulfate.

On peut donc dire que l'As (III) peut être dosé dans ce milieu où le thiosulfate joue sensiblement le même rôle que le phénol.

c. Performances analytiques

Avec les conditions opératoires que nous venons de définir, nous avons vérifié la proportionnalité du courant maximum de redissolution I_p à la concentration en As (V) pour un temps de préélectrolyse donné, ainsi que la proportionnalité de I_p au temps de préélectrolyse pour une concentration donnée (Figures 21 à 24).

Dans toutes nos mesures, les paramètres utilisés sont les suivants :

- électrolyte support : milieu chlorhydrique $0,5 \text{ N}$ +
thiosulfate $4 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$,

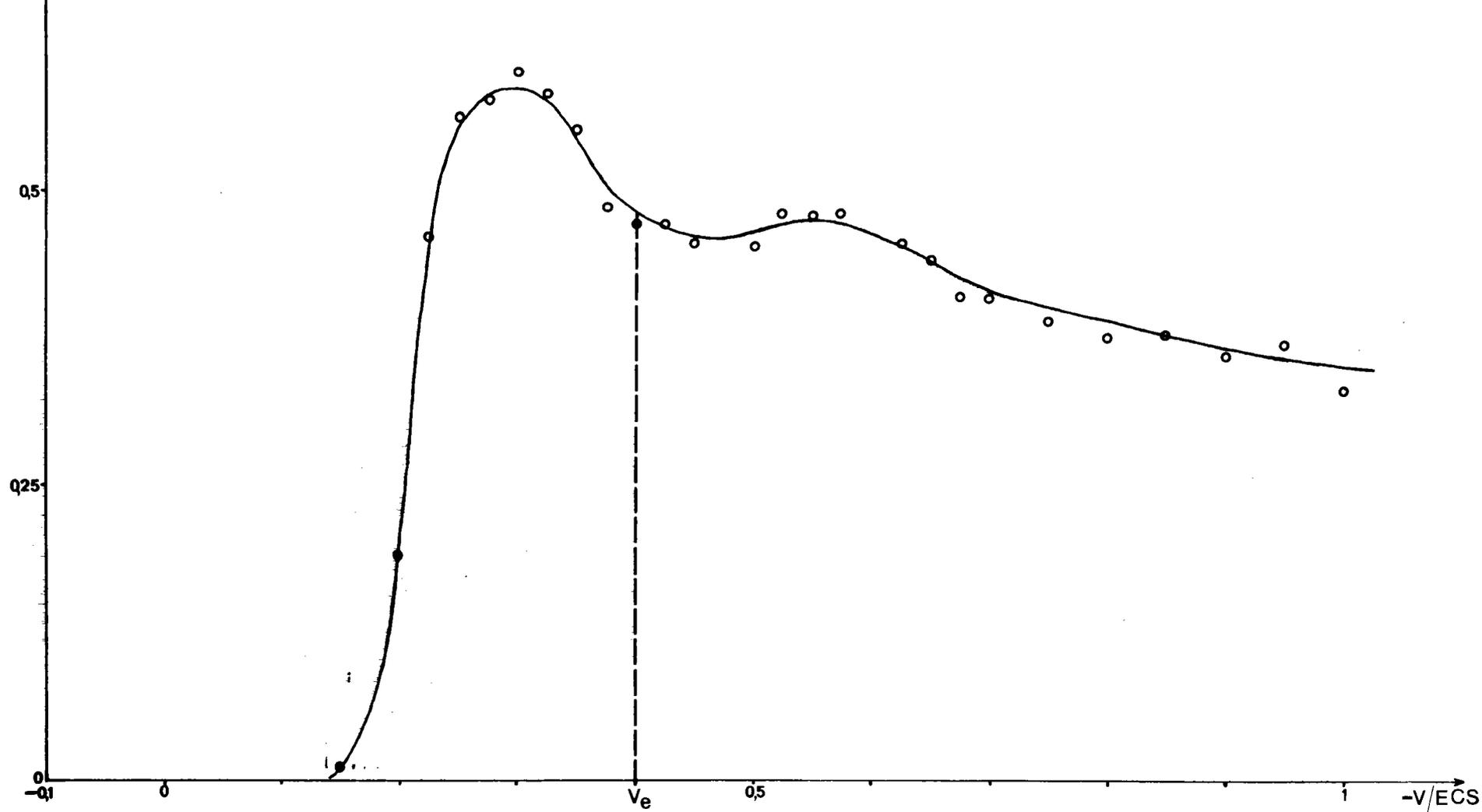


Figure 20 : Variation du potentiel de préélectrolyse
Cas d'une solution $10^{-6} ML^{-1}$ en As (V)

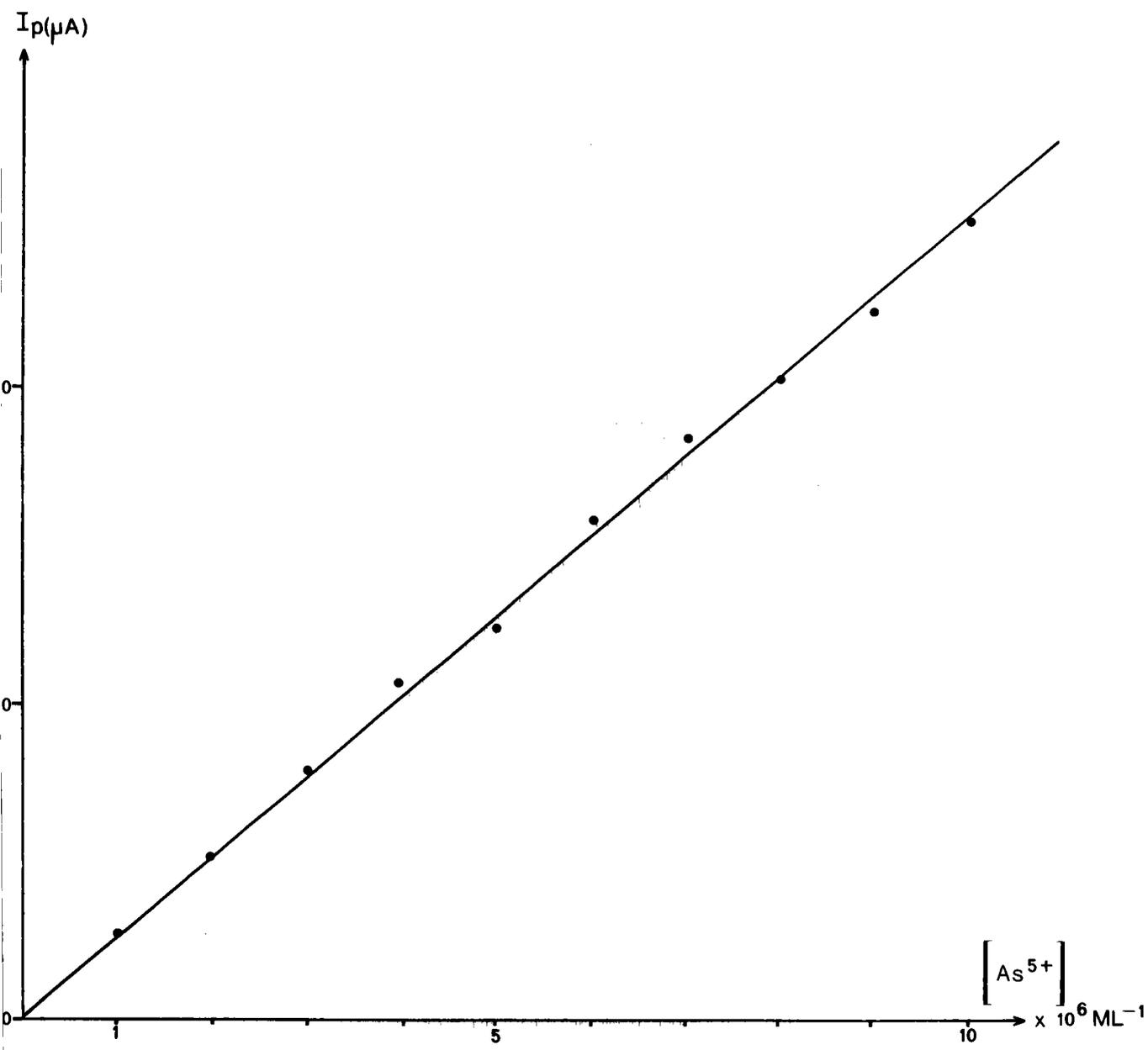


Figure 21 : Variation de la concentration en As (V)

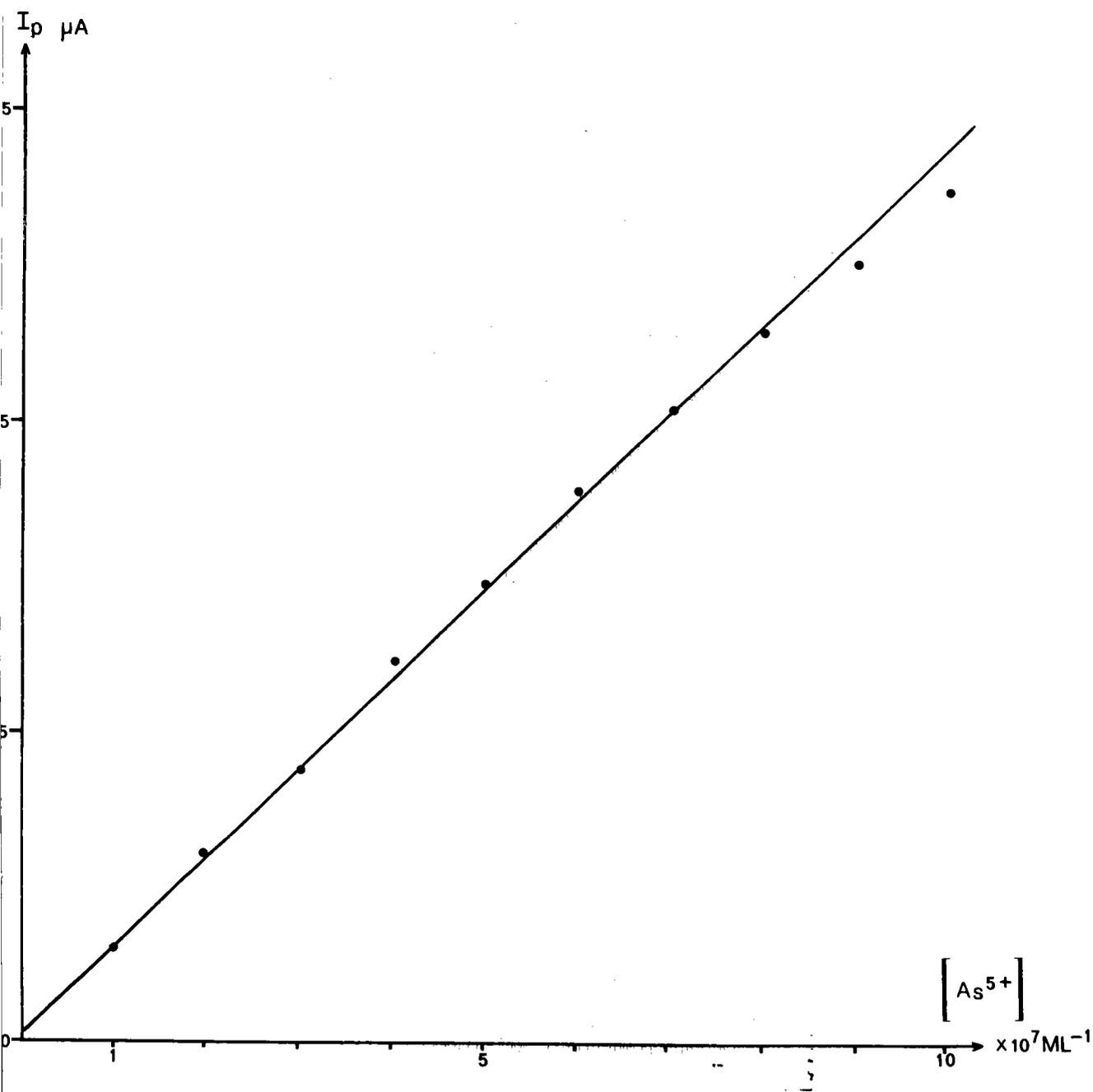


Figure 22 : Variation de la concentration en As (V)

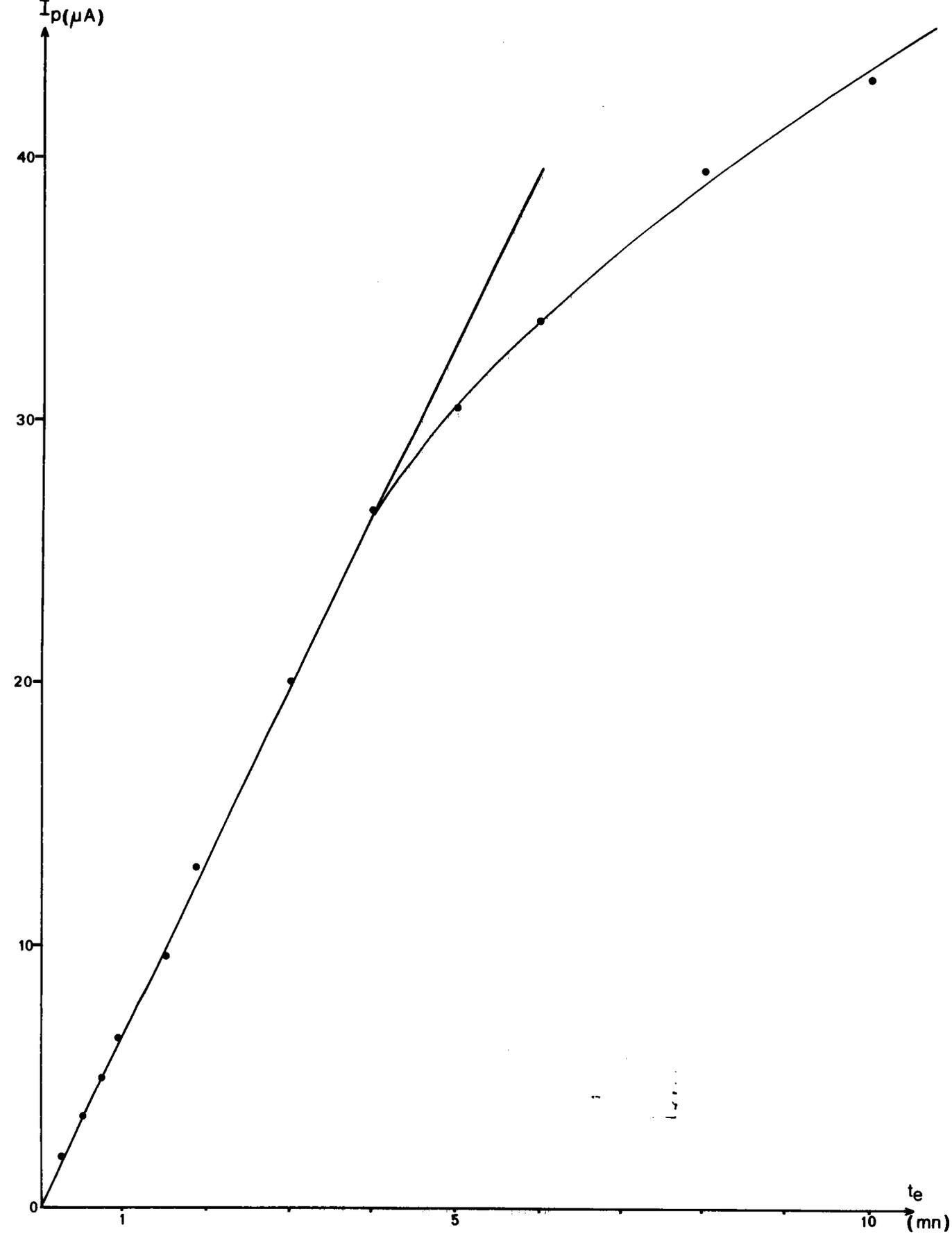


Figure 23 : Variation du temps de préélectrolyse
 Cas d'une solution 10^{-6}ML^{-1} en As (V)

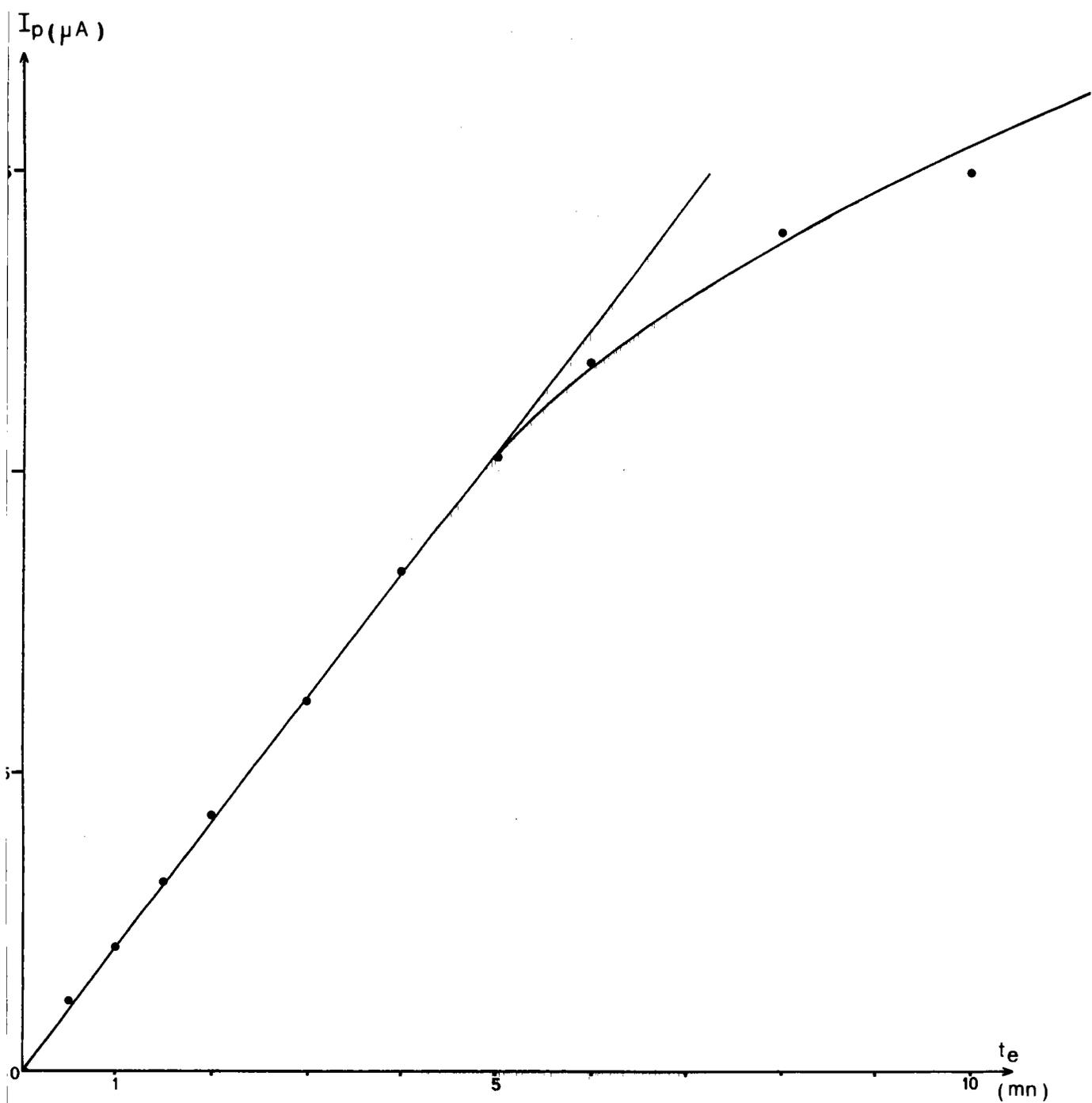


Figure 24 : Variation du temps de préélectrolyse
Cas d'une solution $5 \cdot 10^{-7} \text{ML}^{-1}$ en As (V)

- potentiel de préélectrolyse $V_e = - 0,4 \text{ V} / \text{ECS}$,
- fréquence des impulsions : $0,2 \text{ s}$,
- amplitude des impulsions : 20 mV ,
- vitesse de défilement des potentiels : 20 mV/s ,
- vitesse de rotation de l'électrode : 500 tours/mn
- potentiel de repos : $- 0,1 \text{ V} / \text{ECS}$,
- temps de repos : 15 secondes ,
- balayage de potentiel : $- 0,1 \text{ V} \text{ à } + 0,4 \text{ V} / \text{ECS}$.

Entre chaque mesure, on purge l' électrode de la même façon que dans le cas du dosage de l'As (III).

Dans les domaines de concentration en As (V)

$$10^{-7} - 10^{-6} \text{ ML}^{-1}$$

$$10^{-6} - 10^{-5} \text{ ML}^{-1}$$

nous constatons une bonne relation de proportionnalité entre la hauteur du pic de redissolution I_p qui se situe aux environs de $+ 0,1 \text{ V} / \text{ECS}$ (Figure 25), et la concentration. Les temps de préélectrolyse sont respectivement de :

$$2 \text{ minutes dans le domaine } 10^{-7} - 10^{-6} \text{ ML}^{-1}$$

$$30 \text{ secondes dans le domaine } 10^{-6} - 10^{-5} \text{ ML}^{-1}.$$

Pour des concentrations en As (V) de $5 \cdot 10^{-7}$ et 10^{-6} ML^{-1} , nous avons vérifié la loi de proportionnalité entre I_p et le temps de préélectrolyse.

Il faut cependant noter qu'il apparaît un phénomène de saturation pour des temps de préélectrolyse supérieurs à 5 minutes.

Nous pouvons donc conclure que ce milieu est un milieu favorable au dosage de l'As (V).



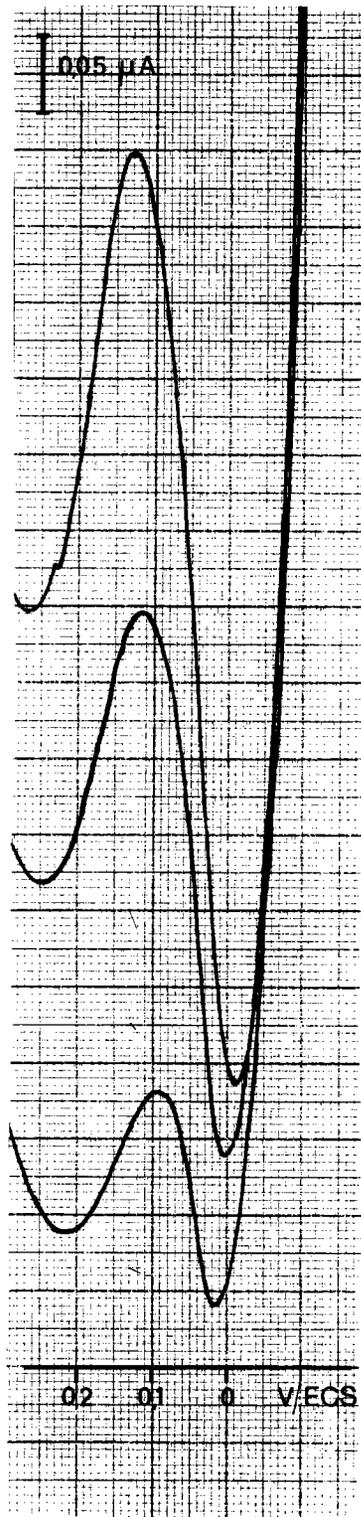


Figure 25 : Polarogrammes de l'As (V)
 Domaine $2 \cdot 10^{-7}$ - $8 \cdot 10^{-7}$ ML^{-1}
 $t_e = 1$ mn
 Milieu : HCl + thiosulfate

VI. 2. 5 Etude des interférences

La position du pic de redissolution de l'Arsenic (+ 0,1 V / ECS) nous conduit à envisager les interférences de certains cations : Cu (II), Bi (III), Sb (III).

Aux doses habituellement rencontrées dans la nature, ou dans les milieux biologiques, le bismuth et l'antimoine ne gênent pas. Par contre, le cuivre interfère pour un rapport de concentration (Cuivre/Arsenic) égal à 1.

Pour éliminer le cuivre, plusieurs possibilités existent (78) :

- extraction avec le diéthylthiocarbamate,
- extraction avec l'hydroxy - 8 quinoléine.

Nous avons retenu l'extraction par le diéthylthiocarbamate.

En effet, il se forme avec As (III), et non As (V), un composé qui est extractible par le chloroforme ; le cuivre est également extrait.

a. Mode opératoire

A 10 ml de solution HCl 2 N, ajouter 50 μ l de solution de diéthylthiocarbamate à 0,1 %. Extraire par 10 ml de chloroforme en agitant. Prendre 5 ml de la phase aqueuse que l'on met dans la cellule. Compléter à 50 ml par de l'eau bidistillée et ajouter le thiosulfate ($4 \cdot 10^{-4} \text{ML}^{-1}$).

b. Résultats

Les dosages ont été réalisés sur des séries de solutions

contenant des concentrations en As (V) connues, et en Cu (II) de 10^{-5}ML^{-1} . Nous utilisons la technique des ajouts titrés. Pour une plus grande précision, nous avons fait trois ou quatre ajouts à chaque détermination.

Test de reproductibilité

Pour trois domaines de concentration, nous avons fait n dosages avec n compris entre 10 et 15.

Ces n dosages ont permis de calculer une moyenne

$$\bar{c} = \frac{\sum c_j}{n}$$

c_j : concentration en As (V) trouvée lors du dosage après l'extraction

\bar{c} : meilleure estimation possible de la valeur cherchée

A chaque mesure c_j , on peut attribuer un intervalle de confiance au moyen de la formule

$$\bar{c} - ts \leq c_j \leq \bar{c} + ts$$

c_j est une nouvelle mesure

s est l'écart type

$$s = \sqrt{\frac{\sum (c - c_j)^2}{n - 1}}$$

t est donné en fonction du nombre de dosages n qui ont servi à déterminer \bar{c} et s . Pour n compris entre 10 et 15, on a $t = 2,2$ (82).

Les différents dosages sont rassemblés dans le Tableau III.

Concentration connue en As (V) dans la solution aqueuse à analyser	Concentration trouvée $\bar{c} = c \pm ts$
10^{-6}ML^{-1}	$(0,97 \pm 0,15) 10^{-6} \text{ML}^{-1}$
$5 \cdot 10^{-7} \text{ML}^{-1}$	$(4,9 \pm 0,9) 10^{-7} \text{ML}^{-1}$
10^{-7}ML^{-1}	$(1,06 \pm 0,19) 10^{-7} \text{ML}^{-1}$

Tableau III

VI.2.6 Application aux milieux biologiques

Toute recherche d'un toxique minéral fixe dans un milieu biologique doit être précédé de la destruction des matières organiques parce que :

- le toxique n'y existe qu'à une infime concentration ,
- les matières protéiques gênent le dosage.

Le but de la minéralisation est donc :

- d'éliminer l'action perturbatrice du substrat protéique,
- d'ioniser les métaux.

Les procédés de minéralisation par les acides étaient les seuls qui pouvaient nous convenir, et auxquels nous avons eu recours .

L'utilisation d'acide sulfurique seul ne pouvait convenir, car le milieu était trop réducteur du fait de la formation de SO_2 , et même de SH_2 aux dépens de l'acide sulfurique, entraînant la formation de sulfures inionisables par la suite, tel que le sulfure d'Arsenic (9).

L'addition d'un oxydant s'avérait indispensable et on envisagea l'utilisation d'acides nitrique et perchlorique. En associant ainsi ces 3 acides, on pouvait alors transformer l'Arsenic en son ion Arsenic au maximum d'oxydation, non volatil (83).

a. Cas des urines

Méthode d'attaque

- 25 ml d'urine,
- 2 ml de mélange : H_2SO_4 à 50 % et $HClO_4$ à 10 %,
- 1 ml d'acide nitrique.

Le mélange est chauffé au bain de sable jusqu'à l'obtention d'un résidu totalement sec.

Le résidu est repris par 50 ml d'eau bidistillée, et les conditions de dosage sont alors celles de l'eau. Dans le cas des urines, il n'a pas été nécessaire d'éliminer le cuivre, car il existe en faible quantité et dans ce cas, il ne gênait pas le dosage.

De nombreux essais (une dizaine) effectués sur des personnes différentes ont permis de déceler des traces d'Arsenic, de l'ordre du microgramme par litre.

La concentration en Arsenic a été déterminée sur une série de 10 urines auxquelles nous avons ajouté $2 \cdot 10^{-6} ML^{-1}$ d'Arsenic avant de faire la minéralisation. La concentration trouvée est de :

$$(1,99 \pm 0,15) 10^{-6} ML^{-1}.$$

b. Cas du sang

Méthode d'attaque :

- 5 ml de sang ,
- 5 ml de mélange $H_2 SO_4$ à 50 % + $HCl O_4$ à 10 % ,
- 5 ml d'acide nitrique.

Après minéralisation, le résidu est repris par 50 ml d'eau bidistillée et le dosage s'effectue comme dans le cas de l'eau.

Nous avons été obligé , pour certains échantillons de sang, de faire une extraction du cuivre, car celui-ci gênait le dosage.

Des dosages effectués sur une dizaine d'échantillons de sang ont donné comme concentration moyenne :

60 $\mu g/l$.

Cette valeur est compatible avec celle trouvée dans la littérature (2 - 83).

CONCLUSION

Dans ce présent travail, nous avons pu définir, avec relativement de précision, les conditions opératoires nécessaires au dosage de l'As (III) par polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique.

Nous avons mis en évidence l'importance du phénol sur la réduction quantitative de As (III) en As (0), celui-ci intervenant très certainement par formation d'un complexe : As (III) - phénol électro-actif sur l'électrode de carbone vitreux recouverte d'un dépôt préalable d'or.

Il est ainsi possible de doser des traces d'As (III) de l'ordre du $\mu\text{g/l}$.

N'ayant pu réduire électrochimiquement l'As (V), nous avons dû recourir à une réduction chimique de As (V) en As (III).

Le thiosulfate s'est révélé comme étant le meilleur réducteur de l'As (V), parce qu'il ne perturbe pas le dosage ultérieur de l'As (III) formé. Le thiosulfate semble jouer un rôle tout à fait comparable à celui du phénol, après la formation de As (III) à partir de As (V). Il y a formation d'un complexe As (III) - thiosulfate électro-actif, ce qui facilite le dépôt d'Arsenic lors de la préélectrolyse et l'oxydation de As (0) en As (III) lors de la redissolution, les ions As (III) étant

complexés immédiatement par le thiosulfate présent dans la solution.

Les difficultés pour choisir un réducteur de l'As (V) en As (III) sont liées directement à l'utilisation de l'électrode de travail qui est une électrode de carbone vitreux, recouverte d'un dépôt préalable d'or. En effet, certains réducteurs : I^- , SO_3^{2-} agissent directement sur le dépôt d'or en formant des composés insolubles, et nuisent de ce fait au bon fonctionnement de l'électrode de travail. Les soins particuliers qu'il faut apporter à cette électrode semblent prouver que cette électrode ne joue pas un simple rôle conducteur pour le dépôt d'Arse nic , mais exerce également un rôle de catalyseur dans ce dosage.

Avec cette technique, il nous était possible de doser des traces d'As (V) de l'ordre de quelques $\mu\text{g/l}$, avec une précision de l'ordre de 15 à 20 %.

Nous avons pu mettre en évidence les principales interférences, et particulièrement celles du Cu (II). Le cuivre a pu être éliminé en faisant une extraction en présence de diéthyl-dithiocarbamate en milieu acide.

Cette méthode de dosage a ainsi pu être appliquée aux milieux biologiques, et nous a permis de déterminer les valeurs de l'Arse nic dit "normal" dans les urines et le sang. Le taux "normal" d'Arse nic dans les urines se situe aux environs de quelques $\mu\text{g/l}$, et dans le sang aux environs de 60 $\mu\text{g/l}$.

Lors de cette étude, nous avons donc pu définir les conditions opératoires du dosage :

- de l'As (III) en présence de phénol,
 - de l'As (III) et de l'As (V) en présence de thiosulfate,
- ce qui nous permet de déterminer simultanément la concentration en As (III) et en As (V) d'une même solution. Du point de vue fondamental, cette différenciation est tout à fait remarquable et constitue un avantage par rapport à l'absorption atomique.

BIBLIOGRAPHIE

1. PASCAL P.
"Nouveau traité de Chimie minérale"
Masson, 1967, Tome XI
2. DOLIQUE R.
L'arsenic et ses composés
P. U. F., 1968
3. FABRE R. et TRUHAUT R.
Précis de toxicologie
Sedes Paris, 1971, Tomes I et II
4. BROWN S. S.
Clinical chemistry and chemical toxicology of metals
Elsevier (North Holland), 1977, Vol. 1, 271-88
5. HAMELLE G., BRESSOLLE F. et MATTRAS H.
Influence des traitements à l'arséniate de plomb sur la teneur
en arsenic des pommes
Ann. Fals. Exp. Chim., fév. 1976, 69, 738, 197-208
6. MING DEAN LUH, BAKER R.A. and HENLEY D.E.
Arsenic analysis and toxicity. A review
Sci. total Environment, Netherl, 1973, 2, 1, 1-12

7. ELIAS T. P.
An in vitro study of the effect of arsenic ($As_2 O_3$) on
blood clotting
Acta haemat., 1969, 41, 4, 239-48

8. FOWLER B.
Environmental arsenic toxicology
In health effects of occupational lead and arsenic exposure.
A symposium, Cincinnati, Ohio, U. S. Depart. of Health,
Education and Welfare H.E. 20.7102 : L 4613, 1973, 248-62

9. OLIVIER H. R.
Traité de biologie appliquée. Tome VII : Toxicologie indus-
trielle, médicamenteuse et agricole.
Librairie Maloine, 1969

10. JENKINS R. B.
Inorganic arsenic and the nervous system
Brain, 1966, 89, 479-98

11. BUCHANAN W. D.
Toxicity of arsenic compounds
Elsevier publishing Company, Amsterdam, 1962, 103-26

12. TRUHAUT R., CASTAGNOU R. et BONINI M.
Contribution à l'étude de dosage de petites quantités d'arsenic
par le papier mercurique utilisé à surface constante.
Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 1969, 108, 148-56

13. REAY P. F.
A routine method for the determination of arsenic in plants,
sediments, and natural waters
Anal. Chim. Acta, Pays Bas, 1974, 72, 1, 145-54

14. SCHOLLES I. R. and WATERMAN W. R.
Determination of arsenic in copper and copperbase alloys
Analyst, 1963, 88, 374-79

15. JOHNSON D. L.
Simultaneous determination of arsenate and phosphate in
natural waters
Environmental Sciences & Technology, 1971, 5, 411-14

16. RODIER J.
L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux
de mer
Dunod Technique, Tome I, 5ème ed.

17. HUNDLEY H. K. and UNDERWOOD J. C.
Determination of total arsenic in total diet samples
J. of the AOAC, 1970, 53, 6, 1176-78

18. KATU TANAKA and NOBUYUKI TAKAGI
Extraction and spectrophotometric determination of tin,
arsenic and germanium as their iodides
Anal. Chim. Acta, 1969, 48, 357-66

19. FOWLER E. W.
The determination of arsenic in germanium dioxide
Analyst, 1963, 88, 380-86

20. GASTINGER E.
Zur spektralphotometrischen Arsenbestimmung mit silber-
diäthylthiocarbamidat
Mikrochimica Acta, Wien, 1972, 526-43

21. TALMI Y. et BOSTICK D. T.
The determination of arsenic and arsenicals
J. of chromatographic science, 1975, 13, 231-37

22. PIERCE F. D., and BROWN H. R.
Inorganic interference study of automated arsenic and
selenium determination with atomic absorption spectrometry
Anal. Chem., 1976, 48, 4, 693-95

23. DON WANCHOPE R.
Atomic absorption determination of trace quantities of arsenic :
application of a rapid arsine generation technique to soil, water
and plant samples
Atom. Absorpt. Newsletter, 1976, 15, 3, 64-67.

24. KWOK - TAI KAN
An automated method for determination of arsenic and antimony
Anal. Letters, 1973, 6, 7, 603-11

25. KAI C. TAM
Arsenic in water by flameless atomic absorption spectrophotometry
Environment Sci. Technol., 1974, 8, 8, 734-36

26. FREEMAN H.
A rapid and precise method for the determination of inorganic
and organic arsenic with and without wet ashing using a
graphic furnace
Atom. Absorpt. Newsletter, 1976, 15, 2, 49-50

27. TALMI Y. and NORVELL V. E.
Determination of arsenic and antimony in environmental samples using gas chromatography with a microwave emission spectrometric system
Anal. Chem., 1975, 47, 9, 1510-16

28. MAY S.
Mise au point de l'analyse systématique des éléments traces dans l'eau de mer (notamment mercure, cadmium, cuivre, chrome, zinc et arsenic) par activation neutronique
D. G. R. S. T. Contrat n° 73-7-1501, 1974, 1-48

29. PRADIT MEESUK
The determination of selenium, copper and arsenic in human blood by neutron activation analysis
J. Nation. Res. Counc. Thailand, 1976, 8, 2, 9-16

30. JAMES J. A. and RICHARDS D. H.
Radioactivation analysis of arsenic in silicon
Nature, 1955, 175, 4461, 769-70

31. BARD A. J.
Encyclopedia of electrochemistry of the elements
Marcel Dekker Inc., New York, Vol. II, 1974, 21-51

32. ARNOLD J. P. and JOHNSON R. M.
Polarography of arsenic
Talanta, G. B., 1969, 16, 8, 1191-1207

33. MILENKO V. SUSIK and MILJAN G. PJESCIC
Polarographic behaviour of arsenic (III) in alkaline solutions
J. Electroanal. Chem., 1972, 34, 535-39

34. MEITES L.
Polarographic characteristics of + 3 and + 5 arsenic in hydrochloric acid solutions
J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 5927-31

35. BESS R. C., IRGOLIC K. J., FLANNERY J. E. and RIDGWAY T. H.
Polarographic reduction of alkylarsenic and dialkylarsenic acids
Anal. Letters, 1976, 9, 12, 1091-97

36. ELENKOVA N. G. and TSONEVA R. A.
Etude polarographique du système As (III) - acide citrique
Z. Anal. Khim., SSSR, 1974, 29, 7, 1344-48

37. WHITNACK G. C.
Single-sweep polarographic techniques useful in micropollutions studies of ground and surface waters
Anal. Chem., 1975, 47, 4, 618-21

38. MAHANTI H. S., CHATTERJEE S. S. and DESHMUKH G. S.
Note on the polarography of arsenic, antimony and bismuth in lactic acid medium
Z. Anal. Chem., 1975, 274, 303

39. TACUSSEL J.
Dosage des traces d'arsenic (III) dans l'acétate de zinc
Journée de polarographie, ICPI, 23 au 26 nov. 1976
Manipulation n° 6

40. VOLAIRE M., VITTORI O., PORTHAULT M.
Application de la polarographie à tension alternative surimposée et de la polarographie impulsionnelle au dosage simultané du plomb et de l'arsenic (III)
Bull. Soc. Chim. Fr., 1974, 11, 2415-17

41. LEDIEU A.

Contribution à la polarographie simple et différentielle avec tension sinusoidale surimposée. Application au dosage du phosphore et de l'arsenic.

A.O. C. N. R. S. 8710, Fr, 1973, 1-131

Thèse doct. Sc. Phys. Univ. Louis Pasteur, Strasbourg CNRS

42. HECKNER H. N.

Direkte pulse - polarographische Bestimmung von Arsen (III) und Blei in Wasser und wässrigen Abraumauszügen

Z. Fresenius anal. Chem. Dtsch., 1972, 261, 1, 29-30

43. MYERS D. J. and OSTERYOUNG J.

Determination of arsenic (III) at the parts-per-billion level by differential pulse polarography

Anal. Chem., 1973, 45, 2, 267-71

44. STARUKHIN V. N., BLAVATNIK V. M.

Dosage de l'arsenic (V) avec utilisation d'une électrode à disque tournant avec anneau

Z. anal. Khim., SSSR, 1974, 29, 8, 1656-58

45. BELOVA T. Ya, BERENGARD I. B., KAPLAN B. Ya

Polarographie par redissolution anodique à courant alternatif de l'arsenic (III) à balayage cathodique du potentiel

Zavodsk. Lab. SSSR, 1975, 41, 11, 1314-19

46. FORSBERG G., O'LAUGHLIN J.W. , MEGARGLE R.G. and KOIRTYOHANN S. R.

Determination of arsenic by anodic stripping voltammetry and differential pulse anodic stripping voltammetry

Anal. Chem. U. S. A., 1975, 47, 9, 1586-92

47. KAPLIN A. A., VEITS N. A., STROMBERG A. G.
Comportement électro-chimique de l'arsenic et son dosage
comme élément trace par technique de polarographie à couche
mince avec accumulation
Z. anal. Khim., SSSR, 1973, 28, 11, 2192-96
48. KAPLIN A. A., VEITS N. A., MORDVINOVA N. M. and
GLUKHOV G. G.
Stripping voltammetric studies on the mutual effects of the
elements in arsenic - metal systems
Z. anal. Khim., 1977, 32, 4, 687-693
49. KRAPIVKINA T. A., ROJZENBLAT E. M., NOSACHEVA V. V.
ZARETSKIJ L. S. and UTENKO V. S.
Dosage de l'arsenic par voltammétrie avec redissolution anodique
sur électrode de graphite
Z. anal. Khim., SSSR, 1974, 29, 9, 1818-22
50. KUWABARA T., SUZUKI S. and ARAKI S.
Determination of arsenic(III) by anodic stripping method using
co-deposition with copper
Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, 46, 6, 1690-94
51. TACUSSEL J. et FOMBON J. J.
Les techniques polarographiques modernes appliquées à
l'analyse des traces en milieu aqueux
Rev. gén. élect. Fr., 1975, 84, 5, 335-340
52. TACUSSEL J. et FOMBON J. J.
Les techniques polarographiques modernes : applications à
l'analyse des traces en milieu aqueux
Mesures - Régulation - Automatisation, Fr., 1975, 40, 5, 51-57

53. VITTORI O. et PORTHAULT M.
Possibilités analytiques des méthodes polarographiques modernes
Spectra 2000, Fr., 1973, 6, 42-46
54. BILLAUD F.
Dosage de l'argent et du mercure par polarographie impulsion-
nelle avec redissolution anodique
Thèse de 3ème Cycle, UER Ecologie Metz, 1976, 1-47
55. MASO J. L.
Dosage des métaux lourds par polarographie dans l'eau et les
milieux biologiques
DEA, UER Ecologie Metz, 1974, 1-34
56. POINTEAU R. et BONASTRE J.
Eléments de polarographie
Ed. Masson, 1970
57. MEITES L.
Polarographic techniques
Interscience Publishers, N. Y., 1965
58. ROSSET R.
La polarographie à tension carrée
Chim. anal., 1963, 45, 11, 596-600..
59. BARKER G. C.
Square wave polarography and some related techniques
Anal. Chim. Acta, 1958, 18, 118-31

60. BARKER G. C. et GARDNER A. W.
Polarographie à impulsions
Chim. anal., 1963, 45, 6, 316-20
61. PECKER C., HERLEM M. et BADOZ - LAMBLING J.
Polarographie à impulsions. I - Caractéristiques de la méthode
et performances du polarographe à impulsions
Z. anal. Chem., 1966, 224, 284-301
62. BARKER G.C. et JENKINS I. L.
Square wave polarography
International Congress on analytical Chemistry, 1952, 77, 685-96
63. HERBEUVAL X.
Polarographie à impulsions. Application au dosage des métaux dans
le sérum sanguin par redissolution anodique
Thèse de Spécialité en Chimie Minérale - Faculté des Sciences
de Nancy, 1970
64. DONADEY G., ROSSET R., et CHARLOT G.
Redissolution anodique par polarographie à impulsions
Chem. anal. Polska, 1972, 17, 3, 575-602
65. BRAININA Kh. Z.
Film stripping voltammetry
Talanta, 1971, 18, 513-539
66. BRAININA Kh. Z.
Stripping voltammetry in chemical analysis
John Wiley & Sons, N. Y., Toronto, 1974
67. SMITH J. D. and REDMOND D.
Anodic stripping voltammetry applied to trace metals in seawater
J. electro. anal. Chem., 1971, 33, 1, 169-75



68. ROUX J. P.
Redissolution anodique avec électrode de cuivre amalgamé.
Application à la détection électro-chimique en continu
S. I. Thèse doct. Spécialité 3ème Cycle, Labo. Chim. anal. III
Univ. Claude Berbard, Lyon, 1975, 1-108
69. NANGNIOT P.
La polarographie en agronomie et en biologie
Ed. J. Duculot, Gembloux, Belg., 1970
70. ROSSET R.
Introduction aux méthodes électro-chimiques. Méthodes polarographiques récentes
Monographies du Centre d'Actualisation Scientifique et Technique
INSA, Ed. Masson, Paris, 1967, 257-303
71. CHARLOT G., BADOZ-LAMBLING J. et TREMILLON B.
Les réactions électro-chimiques. Méthodes électro-chimiques d'analyse
Ed. Masson, Paris, 1959
72. SEELIG P. F. and BLOUNT H. N.
Kalman Filter applied to anodic stripping voltammetry : theory
Anal. Chem., 1976, 48, 2, 252-58
73. DEPARIS D.
Dosage du bismuth et du cobalt par polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique
Thèse de 3ème Cycle, UER Ecologie Metz, 1976

74. VOTAVA J. and BARTUSEK M.
Reactions of arsenic with pyrocatéchol and pyrogallol
Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 1977, 42, 620-26
75. TACUSSEL J. R. et FOMBON J. J.
L'analyse polarographique moderne. Etat actuel des techniques
SOLEA - TACUSSEL, Fr., 1976
76. TACUSSEL J. et FOMBON J. J.
Progrès récents dans la réalisation des électrodes tournantes
et de l'appareillage électronique associé
SOLEA - TACUSSEL, Fr., n° 733
77. VAN SCHOUWENBURG J. C. and WALINGA I.
The rapid determination of phosphorus in presence of arsenic,
silicon and germanium
Anal. Chim. Acta, 1967, 37, 271-74
78. CHARLOT G.
Méthodes sélectionnées d'analyse chimique des éléments
Ed. Masson, Chimie analytique quantitative, 1974 - II
79. FORBES G. S., ESTILL H. W. and WALKER O. J.
Induction periods in reactions between thiosulfate and arsenate :
a useful clock reaction
J. Am. Chem. Soc., 1922, 44, 97-102
80. CHAPIN R.
The reduction of arsenic acid to arsenious acid by thiosulfuric
acid
J. agric. Res., 1914, 1, 515-17

81. PASCAL P.

Nouveau traité de chimie minérale

Ed. Masson, 1967, Tome VIII

82. CHARLOT G.

Chimie analytique générale. Méthodes électro-chimiques et
absorptiométriques. Chromatographie

Ed. Masson, 1971, Tome II

83. SIMON R. K., CHRISTIAN G. D. and PURDY W. C.

Coulometric determination of arsenic in urine

Am. J. of Clin. Pathol., 1967, 49, 2, 207-15

VITIMPRIM
118, 133, rue Saint Dizier – 54000 NANCY
Tél. : 36.15.74