

SOMMAIRE

REMERCIEMENT

INTRODUCTION GENERALE

I^{er} PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A-CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

I-HISTORIQUE-----	4
II-LES COLONNES DE SEPARATION-----	5
III-LES GRANDEURS CARACTERISANT LES COLONNES-----	6
1-Exemple de colonne DIONEX-----	6
2-Résolution-----	6
3-Facteur de capacité-----	7
4-Sélectivité-----	7
5-Efficacité : NPT et HEPT-----	8
IV- LES RESINES ECHANGEUSES D'ION-----	9
IV-1-Les groupements fonctionnels-----	9
IV-2-La structure de l'échangeur-----	10
V- RESERVOIR DE PHASE MOBILE-----	12
VI- SYSTEME DE POMPAGE-----	12
VII- VANNE D'INJECTION-----	12
VIII- MODE DE DETECTION-----	12
VIII-1- Le conductimètre-----	13
VIII-2- Le spectrophotomètre UV-visible-----	15
VIII-3- Les détecteurs électrochimiques-----	18

B-POLAROGRAPHIE CLASSIQUE

I-INTRODUCTION-----	22
II-PRINCIPE-----	22

III-SCHEMA DU MONTAGE-----	24
IV-COURBE INTENSITE POTENTIEL-----	25
V-LOI REGISSANT LA POLAROGRAPHIE CLASSIQUE-----	27
V- 1-Expression du courant de diffusion (Loi de FICK)-----	27
V- 2-Système réversible et irréversible (Réaction électrochimique)-----	28
V- 3-Courant instantané-----	29
V-4-Courant moyen-----	29
V- 5-Equation de potentiel-----	30
VI-DOMAIN E ELECTROACTIF-----	31
VII-LIMITE DE LA POLAROGRAPHIE CLASSIQUE-----	32
VIII-TYPE DE POLAROGRAPHIE-----	32
VIII- 1- Polarographie impulsionnelle normale (NPP)-----	32
VIII-2- Polarographie impulsionnelle différentielle (DPP)-----	35
IX-REMARQUES-----	38
2 ^è PARTIE : ETUDE EXPERIMENTALE	
PRESENTATION DE L'EAU VIVE-----	40
A- CHROMATOGRAPHIE IONIQUE	
I- INTRODUCTION-----	42
II- BUT-----	42
III- PRINCIPE-----	42
IV- MATERIELS UTILISES-----	43
V- MODE OPERATOIRE ,ANALYSES ET RESULTATS-----	44
VI- OBSERVATION-----	58
VII- INTERPRETATION-----	59
VIII- CONCLUSION-----	59
B-POLAROGRAPHIE	
I- INTRODUCTION-----	60
II- BUT-----	60
III- PRINCIPE-----	60
IV- MATERIELS UTILISES-----	62
V- MODE OPERATOIRE, ANALYSES ET RESULTATS-----	63

VI-	OBSERVATION-----	75
VII-	INTERPRETATION-----	75
VIII-	CONCLUSION-----	75

3^ePARTIE : ETUDE COMPARATIVE

I-ETUDE TECHNIQUE ET SCIENTIFIQUE-----	78
II-ETUDE ECONOMIQUE-----	79
III-ETUDE ENVIRONNEMENTALE-----	79

CONCLUSION GENERALE

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

ANNEXE

INTRODUCTION GENERALE

La spéciation des ions est devenue une question importante depuis les dernières décennies en raison de leur impact sur la chimie, la toxicologie ainsi que dans d'autres secteurs. Cette conscience grandissante de la toxicité des ions est fortement dépendante de la forme chimique des éléments, d'où l'intérêt croissant dans la détermination qualitative et quantitative de ces différentes espèces chimiques par exemple l'eau naturelle contient des cations de type Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ et NH_4^+ ; et des anions de type HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-} ...éventuellement OH^- et CO_3^{2-} ; des gaz dissous : O_2 , N_2 , CO_2 ; des débris organiques et des matières en suspension. Diverses approches ont été développées pour les études de spéciation de ces ions avec leurs propres avantages et leurs limitations. Cependant, aucune d'entre elles n'a pris en considération les contrôles de qualité et de quantité exacte dans l'eau potable. C'est pourquoi, on va chercher à mettre en évidence l'efficacité et la sensibilité des deux appareils de caractérisation des ions qui sont la chromatographie ionique et la polarographie.

D'une part, la Chromatographie ionique (ou Chromatographie échangeuse d'ions) est une technique qui permet la séparation des ions organiques et inorganiques en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire et la phase mobile.

D'autre part, la polarographie est une forme particulière de la voltampérométrie qui utilise comme électrode de travail une électrode à gouttes tombantes de mercure. C'est une méthode d'analyse des oxydants et des réducteurs en solution, appartenant donc au domaine de l'électrochimie, science qui décrit les réactions chimiques dans lesquelles se produisent des transferts d'électrons.

Ainsi, le présent mémoire intitulé «ETUDE DE L'EFFICACITE ET DE LA SENSIBILITE DES DEUX APPAREILS DE CARACTERISATION D'IONS : LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE ET LA POLAROGRAPHIE » a pour objectif de comparer l'efficacité et la sensibilité de ces deux techniques de détection.

Ce mémoire est présenté en trois parties dont la première est essentiellement dédiée à la l'étude bibliographique de ces deux techniques. La deuxième partie est vouée en une étude expérimentale qui consiste à la caractérisation des ions Cl^- et Na^+ aux concentrations références sur la bouteille EAU VIVE. Quant à la troisième partie, elle est consacrée à l'étude comparative de la chromatographie ionique et la polarographie.

1^{er} PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A-CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE:

1-ANALYTICAL CHEMISTRY R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer, 1998, Wiley-VCH 3-527-28610-1

2-CAPILLARY ELECTROPHORESIS Dale R. Baker, 1995, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons ISBN 0-471-11763-3.

3-CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE ET SUPERCRITIQUE R. Rosset, M. Caude et A. Jardy, 1991, Masson 2.225.82308.1

3-FUNDAMENTALS OF MODERN UV-VISIBLE SPECTROSCOPY A. Primer, 1996, Hewlett-Packard® Company 12-5965-5123E

4-HÉTÉROGÉNÉITÉ, ÉCHANTILLONNAGE, HOMOGÉNÉISATION P. Gy, 1988, Collection Mesures Physiques, Masson 2.225.81313.2

5-HIGH RESOLUTION GAZ CHROMATOGRAPHY, (third edition) P. Sandra, 1989 K.J. Hyver, Editor Hewlett-Packard® Company 5950-3562

6-ELECTROCHIMIE DES SOLIDES C. Deportes, 1994, Presses Universitaires de Grenoble 2.7061.0585.2

7-FUNDAMENTALS OF ANALYTICAL CHEMISTRY (7th Int. Ed.) D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, 1996, Saunders College Publishing 0.03.005938.0

8-INFRARED SPECTROSCOPY W.O. George et P.S. McIntyre, 1987, Série ACOL, John Wiley & Sons 0.471.91383.9

9-MÉTHODES CHROMATOGRAPHIQUES COUPLÉES À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE J de Graeve, F. Berthou, M. Prost, 1986, Masson 2.225.80627.6

I. HISTORIQUE

Cette technique récente est apparue dans les années 70 grâce à Small, Stevens et Bauman (DOW CHEMICAL) et le terme "chromatographie ionique" désignait alors la séparation d'ions inorganiques par une détection conductimétrique. A l'heure actuelle, ce terme regroupe toutes les méthodes de dosage d'ions (organiques ou pas) par chromatographie en phase liquide, quel que soit le mode de séparation et de détection.

REPERES HISTORIQUES POUR LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE

1903 Tswett: Invention et développement de la chromatographie

1941 Martin Synge: Chromatographie de séparation (prix Nobel de chimie pour leurs travaux)

1948 Stern et More: Séparation d'acides aminés par chromatographie d'échange ionique.

1952 Martin et James: Chromatographie en phase gazeuse.

1953 Weaton et Bauman: Observation du principe d'exclusion.

1959 Porath et Flodin: Chromatographie par perméation sur gel

1962 More: Perméation sur gel (gel de polystyrène liquide)

1965 More: Les premiers chromatographes à phase liquide haute pression sont brevetés.

REPERES HISTORIQUES POUR LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

1971 Première utilisation pour la chromatographie ionique

1972 Première utilisation de la chromatographie ionique chez Dow Chemical

1972 Premier prototype de chromatographie ionique utilisant une cellule de conductivité

1975 Le premier rapport de recherche en chromatographie ionique et publié «par Small, Stevens et Bauman dans» Analytical Chemistry.

1975 Dionex Corporation est créée sous la licence Dow.

1975 Premier chromatographe ionique commercialisé.

1977 Premier symposium EPA sur l'analyse par chromatographie ionique pollution de l'environnement.

1977 Small, Stevens et Bauman reçoivent le prix de la Conférence de Pittsburgh pour l'avance la plus significative en chimie analytique appliquée.

- **Définition de la chromatographie ionique :**

C'est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative (par séparation des espèces présentes) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension.

D'un point de vue analytique, cette technique est devenue intéressante grâce aux progrès réalisés que l'on peut regrouper en 4 catégories :

- meilleurs composants chromatographiques,
- résines échangeuses de plus grande efficacité,
- échantillons de faible volume,
- détection automatique.

De part les très nombreuses configurations possibles, la chromatographie ionique désigne plus un ensemble de méthodes de dosage des espèces ioniques qu'une séparation seule. Mais la configuration la plus fréquente demeure la détection des anions couplée à une détection conductimétrique. Néanmoins, nous verrons que d'autres moyens de séparation et de détection sont possibles, en sachant que pour un appareil donné, on ne peut trouver plusieurs configurations simultanées.

II. LES COLONNES DE SEPARATION

Les colonnes de HPLC (Chromatographie Liquide à Haute Performance) sont usuellement en acier inoxydable. La plupart des colonnes ont une longueur de 10 à 30 cm et un diamètre intérieur de 4 à 10 μm . Depuis peu, existent des micro colonnes à haute performance qui ont un diamètre de 1 à 4,6 mm et une longueur de 3 à 7,5 cm. Ces colonnes qui sont remplies de particules de 3 à 5 μm présentent les avantages de la rapidité et d'une consommation minimale de solvant. Cette dernière propriété est d'une importance considérable car les solvants de haute pureté pour la HPLC sont très coûteux.

La colonne est souvent précédée, pour augmenter sa durée de vie, d'une précolonne dite colonne de garde, courte de 1cm, qui retient les composés indésirables. On change périodiquement cette précolonne, bien qu'il soit par ailleurs conseillé de faire passer les échantillons avant analyse à travers un filtre de porosité inférieure à 0,5µm.

III. LES GRANDEURS CARACTERISANT LES COLONNES

1. Exemples de colonnes DIONEX

Colonne	Commentaires	Eluant type
HPIC-AS1	Séparation des anions « standards »	0.3 M NaHCO ₃ 0,0024 M Na ₂ CO ₃
HPIC-AS2	- Retient NO ₃ très fortement. - Sépare les anions qui sont élués très rapidement.	0.3 M Na ₂ CO ₃ 0,2 M NaOH 5 % V/V acetonitrile 0.00071 M 4 - cyanophénol
HPIC-AS3	- haute performance - Séparation des anions « standards » - Sépare les ions sulfate et oxalate	0,0028 M NaHCO ₃ 0,0022 M Na ₂ CO ₃
HPIC-AS4	- haute performance	0,0028 M NaHCO ₃ 0,0022 M Na ₂ CO ₃
HPIC-AS4A	- haute performance	0,00075 M NaHCO ₃ 0,0022 M Na ₂ CO ₃
HPIC-AS5	Force éluante importante	2 % V/V acetonitrile 0,0008 M 4-cyanophenol
HPIC-AS6 a)	Stable à pH élevé pour séparer les sucres, alcools et saccharines.	0,16 M NaOH
HPIC-AS7 b)	sépare les anions polyvalents comme NTA, EDTA et les polyphosphates	0,06 M HNO ₃

Tableau 1 : Exemples de colonnes DIONEX

- a) utilisation d'une détection ampérométrique pulsée
- b) utilisation d'un réacteur post-colonne, détecteur UV à 330 nm.

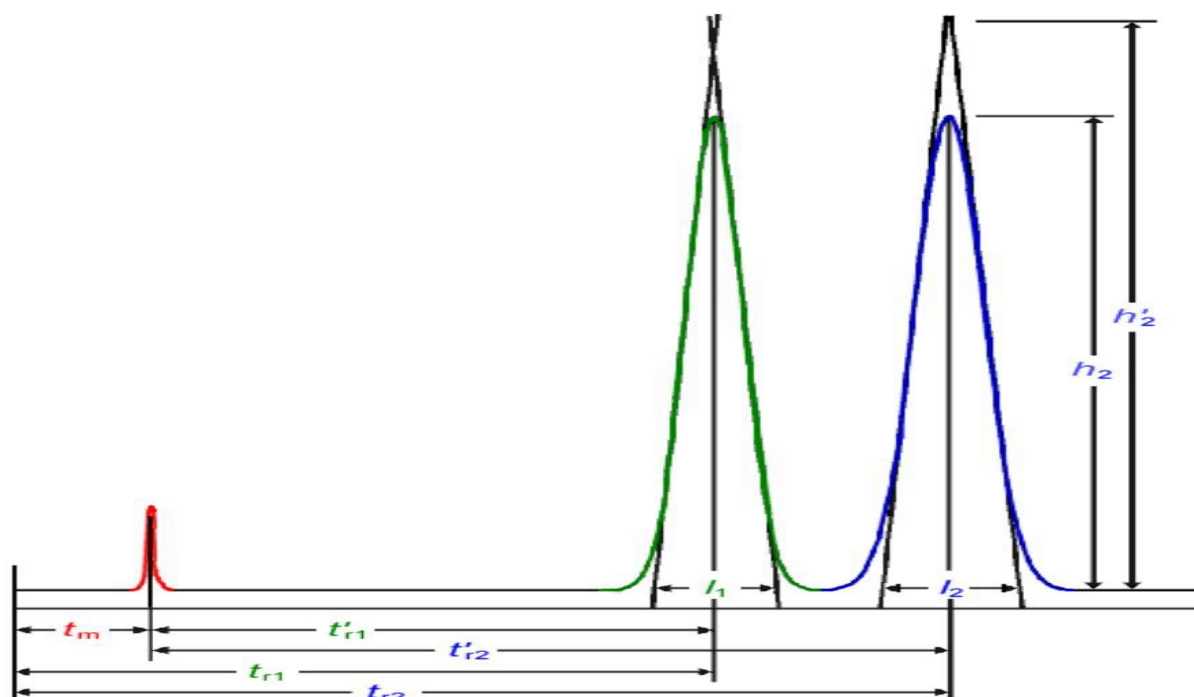
2. Résolution

Le but de chaque séparation est d'obtenir la meilleure résolution possible, c'est-à-dire la capacité de séparer deux composés 1 et 2 quelconques :



3. Facteur de capacité

Il se définit, pour un composé donné, dans un système chromatographique donné, par la relation :



$$k' = \frac{t_R - t_m}{t_m}$$

Avec t_R : temps de rétention du composé

t_m : temps mort ou temps de rétention d'un composé non retenu sur la colonne.

4. Sélectivité

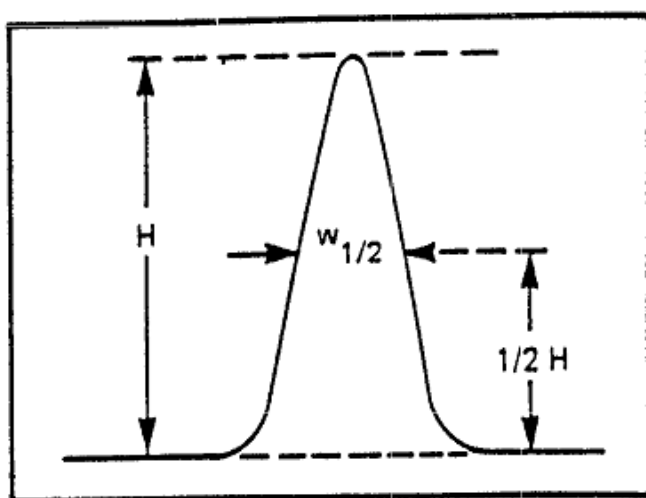
Ce facteur se définit comme le rapport des facteurs de capacité du composé le plus retenu et du composé le moins retenu:

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{t_{R2} - t_m}{t_{R1} - t_m}$$

5. Efficacité

Elle se définit par deux termes :

- le nombre de plateaux théoriques N:



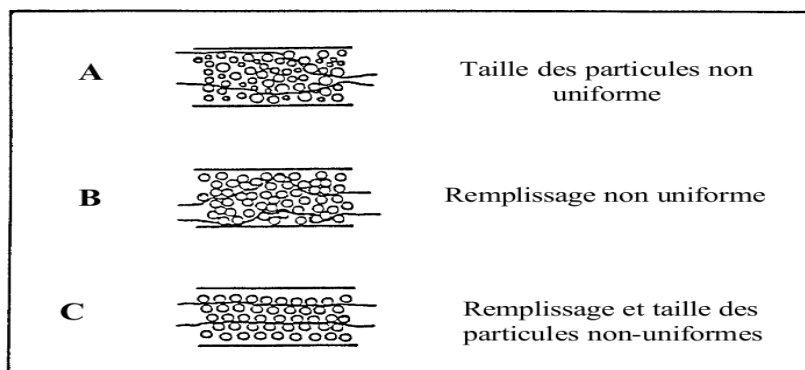
$$N = 5,54 \left(\frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2$$

- la hauteur équivalente à un plateau théorique H(HEPT) :

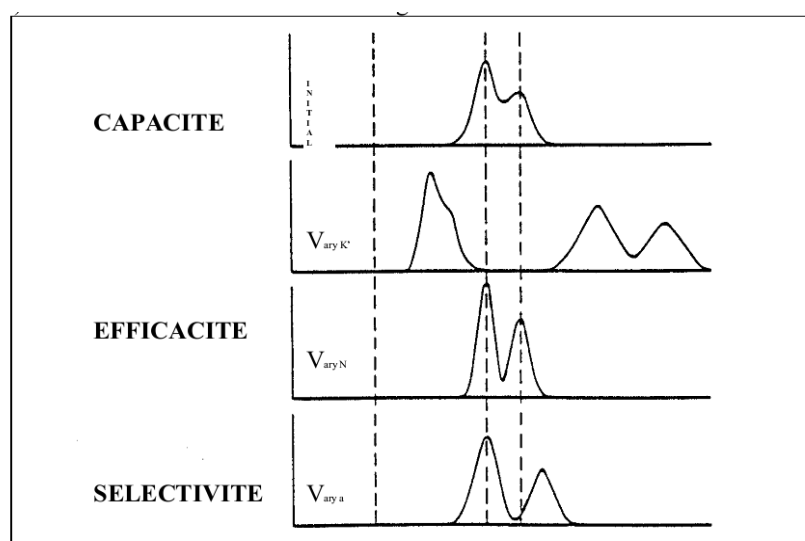
$$H = \frac{l}{N}$$

l étant la longueur de la colonne.

L'efficacité d'une colonne augmente avec la diminution de la taille des particules et avec l'homogénéisation à l'intérieur de la résine car en effet, plus celles-ci sont petites, plus le parcours de diffusion est faible, la figure ci-dessous en est la parfaite illustration :



Pour résumer ces propos, l'influence des paramètres (sélectivité, capacité et efficacité) sur la résolution est montrée sur la figure ci-dessous:



IV. LES RESINES ECHANGEUSES D'ION

La séparation des composés est assurée, dans tout système chromatographique, par la phase stationnaire qui, dans le cas de la chromatographie ionique (CI), est une résine échangeuse d'ions.

Cette phase stationnaire est un support solide comportant des groupes fonctionnels ionisés (positifs ou négatifs) permettant la rétention des espèces dont on désire obtenir la séparation.

1. Les groupements fonctionnels

On les classe en deux catégories: les groupements chargés positivement et ceux chargés négativement.

Dans chaque catégorie, le principal groupement utilisé est:

-le groupement sulfonate: $-\text{SO}_3^-$ pour les échanges de cations.

-le groupement ammonium quaternaire: $-\text{NR}_4^+$ pour les échanges d'anions.

Ces groupements sont dits «forts» car leur capacité d'échange est constante et indépendante du pH.

D'autres groupements peuvent être utilisés mais sont dits «faibles» car à certains pH, ils ne sont pas ionisés et n'assurent donc pas leur rôle d'échangeur.

2. La structure de l'échangeur

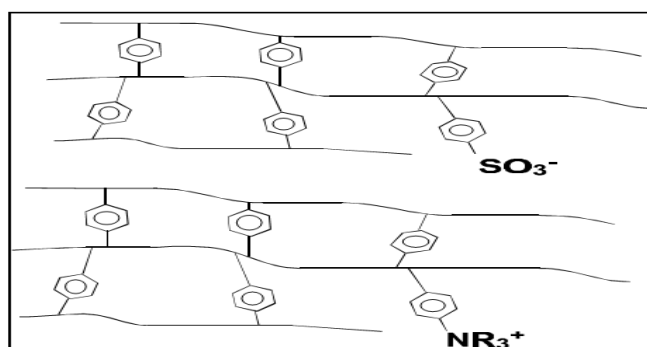
Les résines échangeuses d'ions se sont beaucoup améliorées ces dernières années (d'où le développement de la technique) afin d'accroître l'efficacité des colonnes. La résistance au transfert de masse était le principal problème des colonnes et celle-ci a été atténuée par la réduction de la distance parcourue par les solutés; ceci se concrétise en améliorant les deux caractéristiques suivantes:

-diminution de la taille des particules pour les supports poreux;

-greffes de sites actifs à la surface d'un support imperméable (non-poreux).

Ceci nous amène à décrire les trois principaux types de résines:

-La structure gel:



La matrice est constituée par un réseau macromoléculaire, le plus souvent à base du copolymère styrène/divinylbenzène sur lequel sont greffés les groupes fonctionnels.

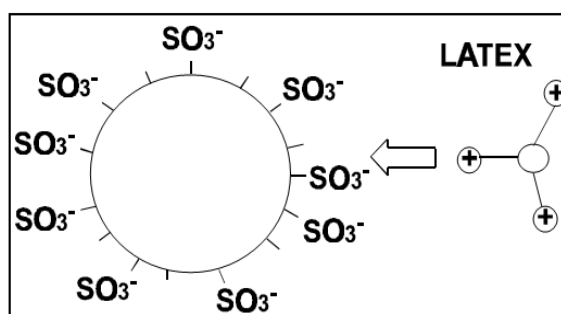
Cette répartition tridimensionnelle de la résine (support poreux) et donc des groupements fonctionnels confère à ce type d'échangeur une grande capacité d'échange.

Cette propriété s'avère être un avantage lorsque le détecteur n'est pas très sensible et un inconvénient pour les composés fortement retenus (long temps d'analyse).

Néanmoins, cette résine présente une très bonne efficacité si la taille des particules est faible et de distribution granulométrique étroite. De ce fait, une telle réalisation engendre un coût de fabrication élevé.

Le principal handicap de ces colonnes demeure la médiocre résistance mécanique, qui oblige une utilisation à faible pression.

-La structure pelliculaire:



Les sites actifs sont greffés à la surface de la résine et plus dans le réseau du polymère, comme ce qui a été cité précédemment.

L'avantage d'un tel échangeur est de pouvoir réaliser des séparations très «fines» et de très courts temps.

Le fait de ne disposer de sites actifs qu'en surface diminue fortement la capacité d'échange, ce qui impose l'injection de faibles volumes et d'avoir une dilution très sensible.

Par opposition à l'échangeur précédent (gel), celui-ci présente une excellente résistance mécanique et à la pression car les sites sont greffés sur un support compact et imperméable.

-La structure en silice:

Pour remédier aux inconvénients décrits ci-dessus, on peut utiliser un support constitué de macro particules de silice : on a alors un échangeur résistant à la pression (analyses rapides)

de granularité fine et serrée (meilleure efficacité), possédant une grande surface de contact grâce à la structure poreuse de la silice (grande capacité d'échange).

Le principal inconvénient est que ce type d'échangeur doit être utilisé avec un éluant dont le pH est compris entre 2 et 9.

V. RESERVOIR DE PHASE MOBILE

Un réservoir de solvant (éluant) qui contient la phase mobile en quantité suffisante. Plusieurs flacons d'éluant (solvants de polarités différentes) sont disponibles pour pouvoir réaliser des gradients d'élution (mélange de plusieurs solvants à des concentrations variables) à l'aide de la pompe doseuse. L'emploi d'un vase clos permet d'éviter l'évaporation, surtout si l'un des solvants est très volatil et lorsqu'il est nécessaire d'être en présence d'un gaz inerte.

VI. SYSTEME DE POMPAGE

La pompe est munie d'un système de gradient permettant d'effectuer une programmation de la nature du solvant. Elle permet de travailler:

- en mode isocratique, c'est-à-dire avec 100% d'un même éluant tout au long de l'analyse
- en mode gradient, c'est-à-dire avec une variation de la concentration des constituants du mélange d'éluant.

Les pompes actuelles ont un débit variable de quelques microlitres/mn à plusieurs ml/min.

VII. VANNE D'INJECTION

C'est un injecteur à boucles d'échantillonnage. Il existe des boucles de différents volumes, nous utiliserons une boucle de 20 μ l. Le choix du volume de la boucle se fait en fonction de la taille de la colonne et de la concentration supposée des produits à analyser. Le système de la boucle d'injection permet d'avoir un volume injecté constant, ce qui est important pour l'analyse quantitative.

VIII. MODE DE DETECTION

Même si de nombreux détecteurs ont été développés ces dernières années, le plus courant reste le conductimètre car c'est un détecteur universel pour les substances ioniques. Mais il faut quand même citer et préciser le fonctionnement du détecteur spectrophotométrique UV-

visible (mesure directe en UV ou développement d'un complexe coloré) ainsi que la famille des détecteurs électrochimiques (ces 2 derniers étant des détecteurs sélectifs).

Le détecteur a pour but de fournir un signal électrique reflétant en continu les variations de composition de l'éluant en sortie de colonne ce qui permet de détecter le passage des composés successifs

1. Le conductimètre

Ce détecteur présente l'avantage de détecter n'importe quelle substance ionique mais par contre ne peut détecter la présence d'eau, de méthanol, d'acides faibles.

a) Définition

Lorsqu'on applique une tension entre deux électrodes dans une solution aqueuse, un courant passe entre les deux électrodes et suit la loi d'Ohm:

$$E = RI$$

Où E est la tension appliquée, I le courant mesuré entre les deux électrodes et R la résistance électrique.

La conductance se définit alors comme suit:

$$G = \frac{1}{R} \quad \text{En Siemens (S)}$$

On relie alors conductance et conductivité par la relation:

$$\gamma = KG$$

Où K est une constante fonction de la géométrie de la cellule,

□ la conductivité et G la conductance

La conductivité (et donc la conductance) est directement reliée à la concentration de l'espèce présente (dans une certaine mesure) comme le montre la relation:

$$G = \frac{\Lambda C}{1000 K}$$

Où : -C : est la concentration (équivalent/l)

-K : la constante de la cellule

- $\square$: la conductance équivalente qui est la somme des conductivités ioniques limites de chaque ion, affecté de son coefficient stœchiométrique.

Le tableau 2 ci-dessous donne les conductivités ioniques limites pour chaque ion, à 25°C et en $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{equiv}^{-1}$

Anions	$\lambda -$	Cations	$\lambda +$
OH^-	198	H^+	350
F^-	54	Li^+	39
NO_3^-	71	Mg^{2+}	53
HCO_3^-	45	Ca^{2+}	60
Formate	55	Sr^{2+}	59
Acetate	41	Ba^{2+}	64
Propionate	36	Zn^{2+}	53
Benzoate	32	Hg^{2+}	53
SCN^-	66	Cu^{2+}	55
SO_4^{2-}	80	Pb^{2+}	71
CO_3^{2-}	72	CO^{2+}	53
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74	Fe^{3+}	68
CrO_4^{2-}	85	La^{3+}	70
PO_4^{3-}	69	Ce^{3+}	70
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	101	CH_3NH_3^+	58
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	111	$\text{N}(\text{Et})_4^+$	33

Tableau 2 : conductivités ioniques limites pour chaque ion, à 25°C et en $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{equiv}^{-1}$

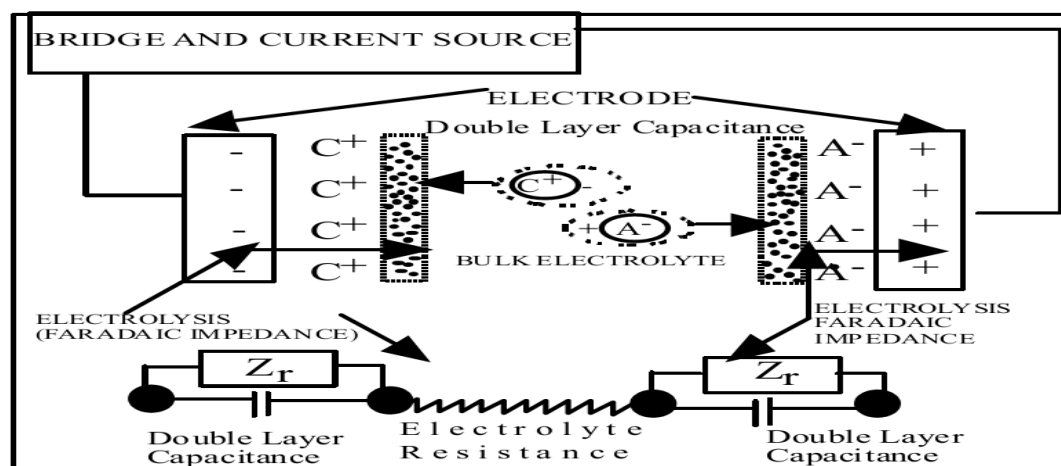
b) Principe de mesure:

Si on applique un champ électrique à 2 électrodes plongeant dans un électrolyte, les ions vont se diriger vers l'électrode de charge opposée de manière à créer une résistance qui sera

fonction du nombre d'ions ainsi que de leur mobilité (qui elle-même est fonction de la charge et de la taille de l'ion, de la température et de la nature de l'électrolyte).

Le fait d'imposer un potentiel alternatif évite tout problème d'électrolyse à la surface des électrodes.

La représentation d'un conductimètre figure ci-dessous:



2. Le spectrophotomètre UV-visible

Il y a plusieurs façons d'utiliser un tel détecteur en chromatographie ionique mais ce procédé repose toujours sur la même loi, la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorbance à la concentration:

$$A = \epsilon lc$$

Où l : longueur: de la cellule ou trajet optique

ϵ : coefficient d'absorptivité de l'espèce

C : concentration de l'espèce en question.

a) Détection directe:

Cette mesure est rendue possible par le fait que certains anions absorbent dans la région UV du spectre. La longueur d'onde généralement utilisée est 254nm mais la gamme 190 à 220nm apparaît plus utile pour détecter les anions suivants: bromates, iodures, iodates, nitrites, nitrates, sulfites (les autres n'absorbent pas).

D'autre part, les complexes de chlorures métalliques absorbent aussi dans la région UV - visible comme le souligne le tableau suivant. Il reste alors à choisir la longueur d'onde de détection qui permettra de doser plusieurs ions avec une sensibilité suffisante : une détection à 225nm semble un bon compromis pour détecter la plupart des ions qui figurent dans le tableau 3 ci-dessous:

Ion métallique	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [l mole ⁻¹ cm ⁻¹]	Ion métallique	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ [l mole ⁻¹ cm ⁻¹]
Aluminium (III)	N		Magnésium (II)	N	
Antimoine (III)	229	$2,2 \times 10^4$	Manganèse (II)	215	$1,4 \times 10^2$
Arsenic (III)	215	$4,5 \times 10^3$	Mercure (II)	229	$2,7 \times 10^4$
Cadmium (II)	215	$1,1 \times 10^2$	Molybdène (VI)	227	$5,7 \times 10^3$
Calcium (II)	N		Nickel (II)	215	$1,5 \times 10^2$
Chrome (III)	215	$7,1 \times 10^3$	Platine	262	$2,7 \times 10^4$
Chrome (VI)	248	$2,1 \times 10^3$	Potassium (I)	N	
	280	$1,6 \times 10^3$	Argent (I)	215	$1,5 \times 10^4$
	355	$1,2 \times 10^3$	Sodium (I)	N	
Cobalt (II)	215	$2,2 \times 10^2$	Thorium (IV)	N	
Cuivre (II)	275	$3,4 \times 10^3$	Titane (IV)	215	$9,6 \times 10^2$
	385	$5,7 \times 10^2$	Tungstène (VI)	I	
Or (III)	225	$6,8 \times 10^4$	Uranium (VI)	236	$3,4 \times 10^3$
Fer (III)	225	$7,0 \times 10^3$	Zinc (II)	N	
	320	$2,9 \times 10^3$	Zirconium (IV)	N	
	360	$3,1 \times 10^3$	Lithium (I)	N	
Lanthane (III)	N		Plomb (II)	271	$1,1 \times 10^4$

Tableau 3 : ion détectable pour le spectrophotomètre UV-visible

b) Mesure indirecte

Pour réaliser cette mesure, il faut deux conditions:

- l'éluant doit absorber le rayonnement incident;
- les composés doivent être transparents à celui-ci.

Ainsi, pour chaque élément élué, on mesure une variation d'absorbance de l'éluant, c'est-à-dire son taux de dilution. L'inconvénient de cette méthode est que l'on se heurte à des problèmes de non-linéarité (loi de Beer-Lambert) dans des zones extrêmes mais l'avantage est que l'on réalise ainsi un détecteur universel

Clicours.COM

c) Détection d'un complexe coloré

Là-encore, il s'agit d'une détection spécifique car le complexe choisi ne réagira qu'avec un certain nombre de composés ; le tableau 4 ci-dessous indique les éléments susceptibles de réagir avec trois complexants : le PAR (4- (2- pyridylazo) résorcinol) est le réactif choisi par les constructeurs en raison du grand nombre de composés détectables.

Ion métallique	Arsenazo I	Arsenazo III	PAR
Thorium (IV)		X	X
Zirconium (IV)		X	X
Aluminium (III)		X	
Chrome (III)		X	
Lanthane (III)		X	X
Bismuth (III)			X
Fer (III)			X
Fer (II)			X
Vanadium (IV)			X
Manganèse (II)			X
Cobalt (II)			X
Nickel (II)			X
Cuivre (II)		X	X
Zinc (II)		X	X
Cadmium (II)			X
Mercuré (II)			X
Plomb (II)		X	X
Magnésium (II)	X		
Calcium (II)	X	X	
Barium (II)		X	
Strontium (II)		X	

Tableau 4 : les éléments susceptibles de réagir avec trois complexant : le PAR (4- (2- pyridylazo) résorcinol) est le réactif choisi par les constructeurs en raison du grand nombre de composés détectables.

Pour la détection des anions inorganiques, une méthode de complexation par le perchlorate de fer a été mise au point et dont les conditions opératoires se trouvent dans le tableau 5 ci-dessous:

Anion	λ max (nm)	Detection b) limit (nmol)	Anion	λ max (nm)	Detection b) (nmol)
Cr_4^{2-}	305, 344	0,4	SO_3^{2-}	308	12,7
SCN^-	310	1,3	PO_3^{3-}	< 300	24,8
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	305	1,6	H_2PO_2^-	< 300	28,8
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	305	1,9	IO_3^-	< 300	73,7
SO_4^{2-}	306	2,8	CO_3^{2-}	< 300	141,3
Cl^-	335	4,8	Br^-	< 300	144,3
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	310	5,2	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	< 300	206,4
I^-	306, 350	5,6	BrO_3^-	< 300	931,7
$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	310	6,4	CN^-	< 300	392,2
S^{2-}	< 300	7,1	SiO_3^{2-}	< 300	285,7
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	308	8,1	NO_3^-	c)	-
NO_2^-	372, 360	10,8	F^-	c)	-
PO_4^{3-}	310	11,8	ClO_3^-	c)	-

Tableau 5 : conditions opératoires de complexation par le perchlorate de fer

Légende: a) 0,8 M HClO_4 , 0,05 M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$

b) Limite de détection sans une colonne de séparation: $l = 340$ nm

c) Ne réagit pas.

Néanmoins, cette détection de complexes colorés nécessite un appareillage spécifique: en sortie de colonne, il faut non seulement une chambre de mélange afin de former le complexe mais aussi une cellule de mesure où l'échantillon complexé sera traversé par un faisceau lumineux.

3. Les détecteurs électrochimiques

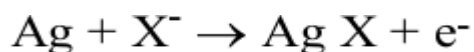
a) Caractéristiques

On trouve quatre groupes de détecteurs : ampérométriques, coulométriques, polarographiques et potentiométrique. Ce sont tous les quatre des détecteurs sélectifs car pour déclencher l'électrolyse, il faut appliquer un potentiel qui diffère selon les ions.

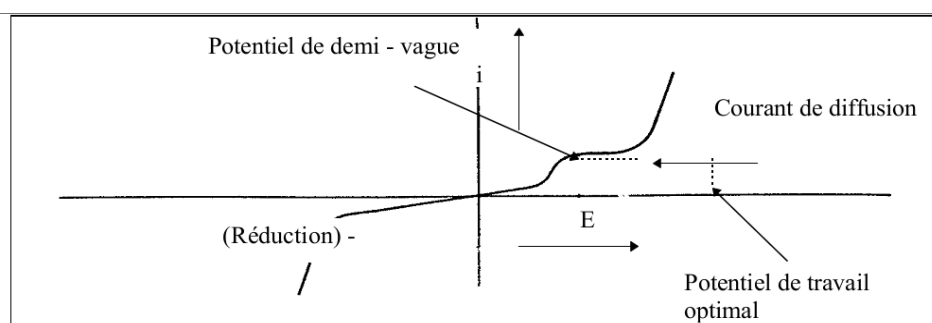
Les avantages de ces détecteurs sont d'une part l'excellente sensibilité de mesure qui permet de doser des traces et d'autre part la gamme de mesure très étendue. Par contre, ces détecteurs sont sensibles au débit d'éluant, au pH et à des substances comme l'oxygène dissous qui peuvent, selon le potentiel appliqué, perturber la mesure.

b) Principe de mesure

Afin de s'assurer que l'oxydo-réduction de l'espèce soit complète, on impose un potentiel variant de -1,5 V à +1,5 V, ce qui, dans le cas où l'électrode de travail est en argent, conduit à la réaction :



Selon le potentiel appliqué, on va donc recueillir un courant qui sera fonction de la concentration de l'espèce en solution (courant de diffusion) comme le montre la courbe intensité-potentiel ci-dessous:



Le principal facteur limitant est la réduction de l'oxygène dissout dans l'éluant et qui va générer un courant de base.

En pratique, le détecteur doit être calé sur le plateau du courant de diffusion mais au potentiel le plus bas pour limiter la réalisation d'autres réactions.

Les cellules électrochimiques sont régies par la loi de Faraday :

$$Q = n F/N$$

Q: nombre de coulombs

F: constante de Faraday

N: nombre de moles électroactifs

n: nombre d'électrons par réaction.

Par unité de temps, on mesure le nombre de coulombs, on obtient l'intensité.

Le tableau 6 ci-dessous indique les électrodes de travail à choisir en fonction de l'application donnée.

Electrode indicatrice	solution basique ^{b)} (volts)	solution acide ^{c)} (volts)
Carbone vitreux	- 1,5 à 0,6	- 0,8 à 1,3
Or	- 1,25 à 0,75	- 0,35 à 1,1
Argent	- 1,2 à 0,1	- 0,55 à 0,4
Platine	- 0,9 à 0,65	- 0,2 à 1,3
Mercure	- 1,9 à 0,65	- 1,1 à 0,6

Tableau 6 : les électrodes de travail à choisir en fonction de l'application donnée

Légende:

a) 0,1 N KOH,

b) 0,1 N HClO₄

Types d'électrodes de travail en fonction des ions :

Ions	Electrode
Phénols, catechols, catecholamines, aromatiques amines, acide fumarique, acide ascorbique, acide oxalique	Verre
Ions inorganiques oxydable (comme arsénite et hydrazine)	Platine
Hypochlorite	Platine
cyanide, sulfite, sulfite, thiocyanate, thiosulfate.	Argent Mercure
Aliphatique amines, acides aminés	Or, mercure
métaux réductibles, métaux formant des amalgames	Mercure

Tableau 7 : Types d'électrodes de travail en fonction des ions

B-POLAROGRAPHIE

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE :

1. Olivier VITTORI - Méthode électrochimique : Polarographie. Technique de l'ingénieur Paris - 1996
2. G. CHARLOT, J.BADOZ-LAMBLING, B. TREMILLON - Les réactions électrochimiques. MASSON - 1959
3. André TALLEC - Electrochimie organique (Synthèse et mécanismes)- 1985
4. Mernard TREMILLON - Electrochimie analytique et réactions en solution TOME 1 – 1993
5. G. CHARLOT. Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions.Masson (7e édition) 1993
6. Morinaga, Kenichi; Miyaji, Kiyoshi - Influence of a small amount of water on the polarographic reduction of nickel(II)perchloratein acétonitrile. Nippon Kagaku Kaishi Japon : 1977
7. BUDNIKAVA, YU.G.; KARGIN, YU.M.- Metal-complex catalysis in organic eletrochemical synthesis.Effect of the nature of the organnophosphorus ligand onthe polarographic behavior of the Ni(II) complex- Zh. Obshch.Khim. Russia : 1995.
8. D.R. CROW - Porarography of metal complexes - ed. by Academic Press Inc LTD, London, 1969

I. INTRODUCTION

La polarographie est une méthode électrochimique d'analyse, inventée en 1922 par Jaroslav Heyrovsky, de l'université Charles de Prague. Pour sa découverte, il reçut le prix Nobel de chimie en 1959 en raison des possibilités très variées de cette méthode tant en chimie minérale qu'en chimie organique, qu'il s'agisse d'analyse chimique ou d'études ayant un caractère fondamental.

De nombreuses variantes ont été conçues et on parle aujourd'hui des polarographies. Ces méthodes ont en commun l'utilisation d'une électrode particulière appelée électrode à gouttes de mercure à la surface de laquelle on réalise une oxydation ou une réduction électrochimique en appliquant un potentiel selon un programme préétabli. La mesure du courant d'électrolyse permet d'accéder à la concentration de la substance électrolysée.

II. PRINCIPE

Les courbes polarographiques (ou polarogrammes) sont des courbes intensité-potentiel ($i=f(E)$) obtenues dans les conditions où le courant d'électrolyse est gouverné uniquement par la vitesse propre de la réaction électrochimique qui a lieu à l'interface électrode-solution, et le transport de l'espèce électroactive est gouverné uniquement par la diffusion. Lors de l'étude, on s'affranchit d'avoir à tenir compte des phénomènes de migration en opérant en présence d'un sel non électroactif (sel de fond, électrolyte support) dont la concentration est de 50 à 100 fois supérieure à celle de la substance à électrolyser. La courbe intensité-potentiel est tracée de la façon suivante : on fixe le potentiel à une valeur E_1 , et on mesure le courant de réduction après un temps de latence t . On obtient le polarogramme en balayant sur diverses valeurs de E_1 . Il s'agit donc essentiellement d'une mesure à potentiel constant.

On dispose dans la cellule d'électrolyse de 3 électrodes qui plongent dans la solution à étudier

- une électrode de référence : électrode au calomel saturé,
- une électrode auxiliaire (anode) : électrode de platine,
- une électrode de travail (cathode) : électrode à goutte de mercure constituée par un capillaire de faible diamètre (20 à 50 mm) alimenté par une colonne de mercure. C'est l'électrode la plus couramment utilisée en polarographie ceci pour plusieurs raisons :

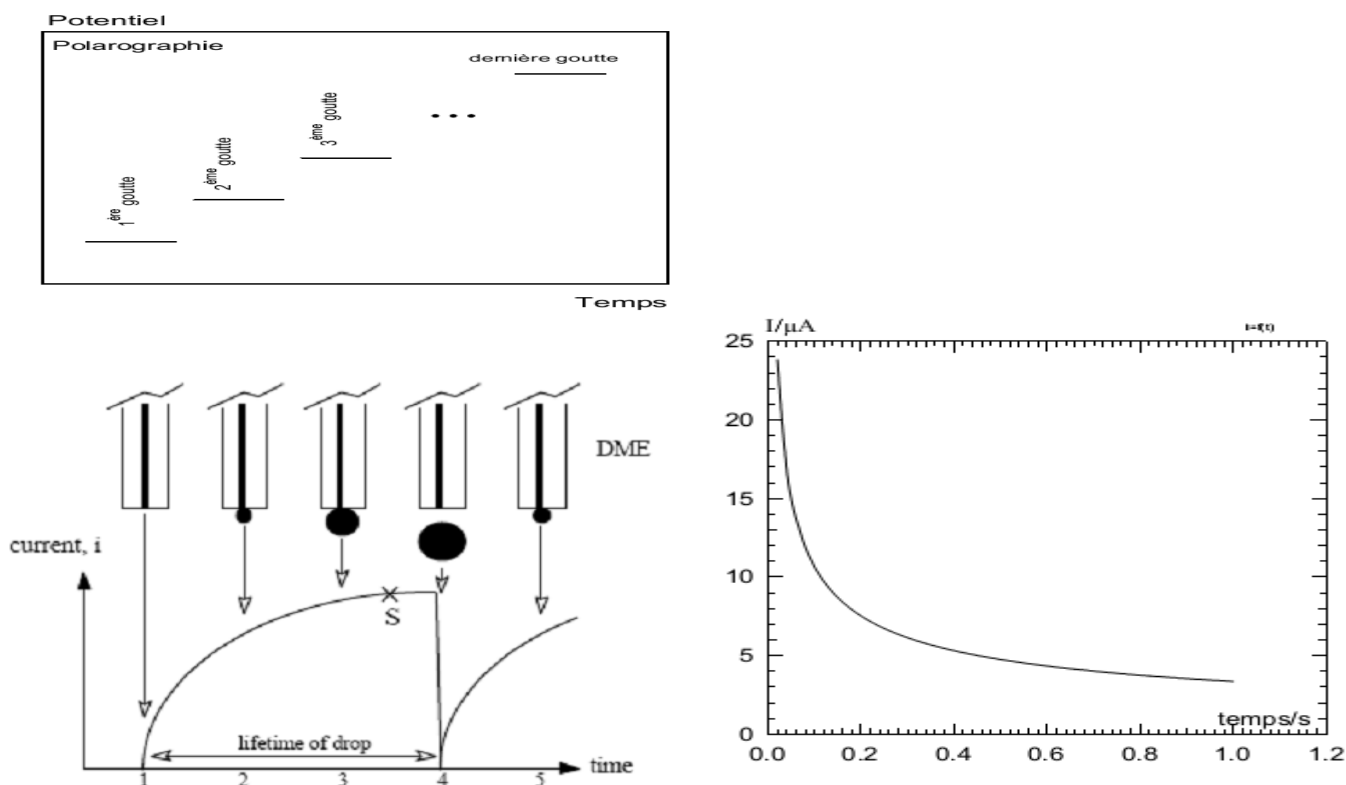
Le renouvellement constant de la surface permet d'obtenir des courbes parfaitement reproductibles du fait de l'élimination totale de la substance déposée.

Le mercure demeure inaltéré en milieu acide et basique. Il possède parmi tous les métaux, la plus forte surtension. L'électrode peut, en effet, être utilisée, sans risque d'électrolyse du solvant de -2,0 V à 0,2 V par rapport à l'électrode au calomel saturé.

Ce sont donc les phénomènes de réduction qui seront étudiés avec une électrode à gouttes de mercure.

L'utilisation de cette électrode permet de réaliser une petite électrode instantanément polarisable avec des courants très faibles, rarement supérieurs à 10 μA . Seule une infime partie de la substance électroactive subit la réaction électrochimique et la concentration de la solution restera constante. Il est ainsi possible de répéter l'électrolyse avec une même solution un très grand nombre de fois

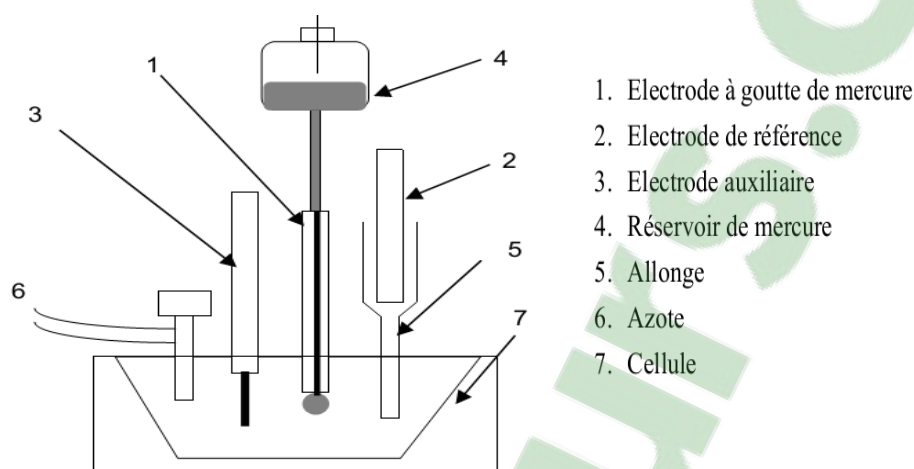
Il s'agit d'une voltamétrie mise en œuvre avec une électrode à goutte de mercure statique de rayon compris entre 0,3 et 0,5 mm. On applique sur une goutte de mercure un potentiel et on mesure le courant au bout d'un temps t de l'ordre de la seconde. Le potentiel est régulièrement incrémenté d'une goutte à l'autre.



Le courant I est porté en fonction du potentiel E et le polarogramme qui en résulte a la même allure sigmoïde que celle des voltammogrammes obtenus en régime stationnaire sur électrode tournante.

Initialement, on utilisait des gouttes de mercure en expansion (surface variable pendant la mesure) créées par l'écoulement continu du mercure à travers un capillaire fin de diamètre de l'ordre de $50\text{ }\mu\text{m}$. Cette méthode a été introduite par Heyrovsky en 1922.

III. SCHEMA DU MONTAGE



On applique une différence de potentiel entre l'électrode de mercure et l'électrode de référence, cette différence varie linéairement suivant la relation.

$$E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} = E_i \pm vt$$

Avec

E_i : potentiel initial

E_{ref} : potentiel de l'électrode de référence

E_{ind} : potentiel de l'électrode de mercure

v : vitesse de balayage des potentiels

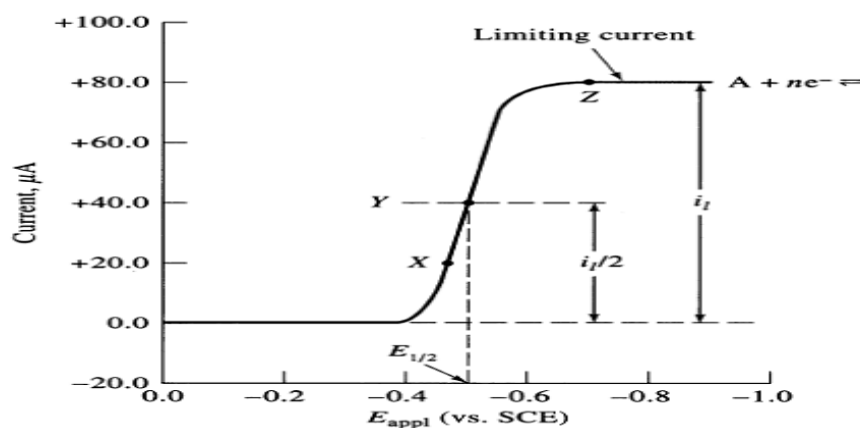
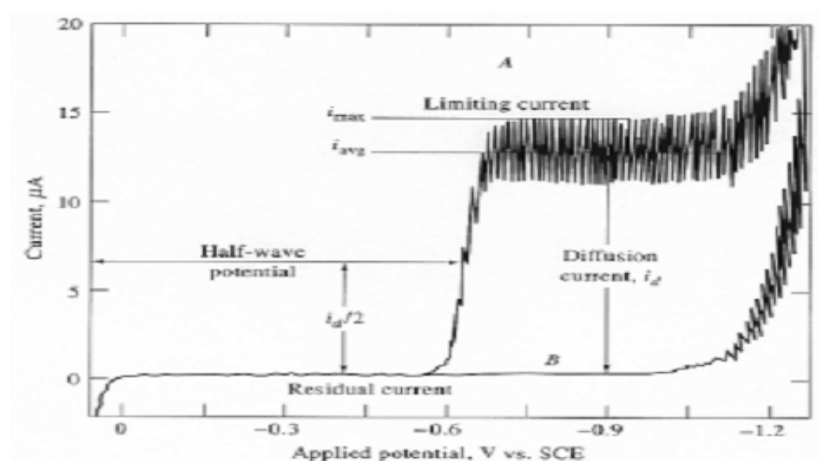
Le courant est mesuré pendant toute la durée de vie de la goutte. Ce courant est la somme:

- Du courant capacitif résultant de la charge de la double couche représentée par l'interface électrode/ solution et assimilée à un condensateur, pendant le balayage de potentiel.

- Du courant faradique résultant de la réaction électrochimique.

Pendant la durée d'une goutte, le courant varie, il augmente avec la taille de la goutte puis chute brutalement lorsque la goutte tombe et qu'une nouvelle goutte de petite taille se forme. On aura ensuite le polarogramme ou courbe intensité-potentiel.

IV. COURBE INTENSITE POTENTIEL



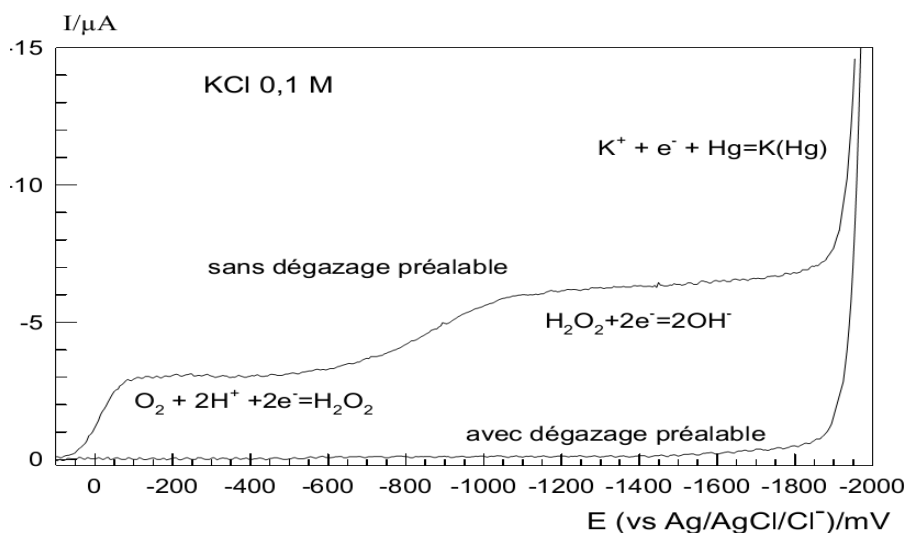
Les courants enregistrés en polarographie sont faibles, la concentration en espèces électroactives au sein de la solution ne varie pratiquement pas pendant le tracé du polarogramme. On peut donc répéter l'expérience plusieurs fois sans modification de la composition de la solution.

Le potentiel pour lequel le courant sur la vague vaut la moitié du courant limite ($i_l/2$) est appelé potentiel de demi-vague. Ce potentiel est une caractéristique de l'élément déchargé, dans un milieu donné.

L'intervalle de potentiel (domaine d'électroactivité de la goutte de mercure) dans lequel il est possible de travailler en polarographie est limité du côté anodique par l'oxydation du mercure en Hg vers +0,5 V/ECS ou par la formation de sels mercuriels insolubles. La limitation cathodique peut être due à la réduction des ions H^+ (vers -1,5 V/ECS en milieu acide ou moins en solution neutre) ou des cations de l'électrolyte support, vers - 2 V pour les alcalins et vers - 2,7 V pour les ions ammonium quaternaires.

D'autre part, l'oxygène dissous dans les solutions est réductible dans ce domaine de potentiel. Il faut avant toute expérience de polarographie chasser l'oxygène en dégazant au préalable la solution par un barbotage de gaz inerte (N_2 par exemple).

La figure ci-dessous, montre la polarographie d'un électrolyte support KCl 0,1 M avant et après dégazage.



V. LOI REGISSANT LA POLAROGRAPHIE

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE :

1. Mernard TREMILLON - Electrochimie analytique et réactions en solution TOME 1 – 1993
2. G. CHARLOT. Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions. Masson (7e édition) 1993

1. Expression du courant de diffusion (Loi de FICK)

Les équations de FICK expriment la proportionnalité entre le courant limite de diffusion et la concentration de l'espèce électroactive en solution.

Toutefois, dans le cas de l'électrode à goutte de mercure, le courant n'est pas constant à potentiel fixé en raison de la croissance de la goutte ; on distingue par suite la valeur du courant instantané I_t et celle du courant moyen I_D .

-Première loi de Fick :

La première loi de Fick établit que le flux est proportionnel au gradient de concentration. La constante de proportionnalité D_i est le coefficient de diffusion

$$J_i(x,t) = -D_i \left(\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \right)_x$$

Pour une oxydo-réduction :

$$J_{ox}(0,t) = -D_{ox} \left(\frac{\partial c_{ox}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{ou} \quad J_{red}(0,t) = -D_{red} \left(\frac{\partial c_{red}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

-Deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i(x,t)}{\partial x^2} \quad i=Ox, Red$$

Conditions initiales :

$$\begin{aligned} C_{\text{ox}}(x,0) &= c_{\text{ox}}^* & C_{\text{red}}(x,0) &= c_{\text{red}}^* \\ C_{\text{ox}}(\infty,t) &= c_{\text{ox}}^* & C_{\text{red}}(\infty,t) &= c_{\text{red}}^* \end{aligned}$$

Ces conditions impliquent à $x=0, t>0$ que :

$$\sqrt{D_{\text{ox}}} c_{\text{ox}}(0,t) + \sqrt{D_{\text{red}}} c_{\text{red}}(0,t) = \sqrt{D_{\text{ox}}} c_{\text{ox}}^* + \sqrt{D_{\text{red}}} c_{\text{red}}^* \quad (A)$$

$$\text{Si } D_{\text{ox}} = D_{\text{red}} \quad c_{\text{ox}}(0,t) + c_{\text{red}}(0,t) = c_{\text{ox}}^* + c_{\text{red}}^*$$

$$\text{et si } c_{\text{red}}^* = 0 \quad c_{\text{ox}}(0,t) + c_{\text{red}}(0,t) = c_{\text{ox}}^*$$

Si $D = D_{\text{red}}$ alors la relation (A) est valable $\forall x, t>0$.

2. Système réversible et irréversible (Réaction électrochimique)

La réaction $\text{Ox} + ne^- \leftrightarrow \text{Red}$ combine 2 phénomènes différents :

- Le transport de charge à l'interface (l'échange électronique)
- Le transport de matière qui permet l'approvisionnement en réactif à l'électrode et l'évacuation du produit formé à l'électrode.

On peut distinguer 2 cas limites :

- 1) le phénomène cinétique limitant est le transport de matière quel que soit le potentiel E : on parle de système réversible (ou système rapide).
- 2) Le phénomène cinétique limitant est le transfert de charge : on parle de système irréversible (ou système lent).

a) Réaction électrochimique réversible :

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{\text{ox}}(0,t)}{c_{\text{red}}(0,t)} \quad (\text{«Loi de Nernst »})$$

b) Réaction électrochimique irréversible :

Pour un système irréversible, les courants individuels d'oxydation et de réduction deviennent importants dans des domaines de potentiel différents. Le courant d'oxydation I_+ ($I > 0$) est important dans le domaine de potentiel $E > E^0$ (et est négligeable dans le domaine de potentiel $E < E^0$). Le courant de réduction I_- ($I < 0$) est important dans le domaine de potentiel $E < E^0$ (et est négligeable dans le domaine de potentiel $E > E^0$).

Domaine de potentiel $E > E^0$

$$\frac{I}{FS} = J_{\text{ox}}(0,t) = -J_{\text{red}}(0,t) = \frac{I_+}{FS} = k_+ c_{\text{red}}(0,t)$$

Domaine de potentiel $E < E^0$

$$\frac{I}{FS} = J_{\text{ox}}(0,t) = -J_{\text{red}}(0,t) = \frac{I_-}{FS} = -k_- c_{\text{ox}}(0,t)$$

3. Courant instantané

L'expression du courant instantané est donnée par l'équation suivante :

$$I_t = 607 n D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} C = KC$$

I_t : courant à l'instant t de vie de la goutte en (μA),

n : nombre d'électrons échangés,

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2/s),

m : débit du mercure du capillaire en (mg/s),

t : temps en s,

C : concentration de l'espèce électroactive milli mol/l.

4. Courant moyen

Le courant moyen est donné par la relation suivante :

$$I_D = \frac{1}{\tau} \int I_t dt = 607 n D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} C = K' C$$

ID: courant moyen,

t : temps de goutte en s.

La proportionnalité entre les courants limites et la concentration de l'espèce électroactive offre une possibilité importante de dosage polarographique quantitative et qualitative des espèces en solution.

Les dosages sont effectués en procédant par étalonnage soit par ajouts dosés soit par des solutions séparées de concentrations connues.

5. Equation de potentiel

Nous établirons de manière simple, l'expression du courant polarographique en fonction du potentiel dans le cas d'une réaction rapide (réversible) et dans le cas d'une réaction lente (irréversible).

a. Cas d'une réaction rapide

La variation du potentiel en fonction du courant limite de diffusion est donnée

par l'expression(3) :

$$E = E_{1/2} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{I_d - I}{I}$$

Si l'on admet que les coefficients de diffusion de l'espèce oxydée et de l'espèce réduite sont identiques, $E_{1/2}$ sera égal au potentiel normal E° du couple Ox/Red considéré.

b. Cas d'une réaction lente

Pour une réaction irréversible, on introduit le coefficient de transfert α dans l'équation approchée :

$$E = E_{1/2} + 2,3 \frac{RT}{\alpha nF} \log \frac{I_d - I}{I}$$

$E_{1/2}$: potentiel de demi-vague en volts,

n : nombre d'électrons échangés,

α : coefficient de transfert,

ID: courant limite de diffusion en μA ,

R : constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ JdegK}^{-1}$),

T : température,

F : constante de faraday (96500 coulombs).

En polarographie classique, la sensibilité est limitée par l'existence du courant résiduel qui a deux origines :

+Capacitive, due à la charge de la double couche.

+Faradique, due aux impuretés éventuellement présentes dans la solution électrolytique.

L'existence du courant capacitif fixe la limite de détection de la polarographie classique vers 10^{-5} à 10^{-6} M , valeurs de la concentration pour lesquelles I_t et I_d sont de même ordre de grandeur.

Les déterminations les plus précises des concentrations sont effectuées entre

10^{-3} et 10^{-4} M , c'est à dire dans un domaine de concentration où le courant faradique dû à l'espèce analysée est de 100 à 1000 fois supérieur au courant capacitif.

VI. DOMAINE ELECTROACTIF

Le domaine d'électroactivité est, par définition, la zone de potentiel dans laquelle l'électrode en présence seulement du solvant et de l'électrolyte support ne donne aucun courant, quel que soit le potentiel appliqué pris dans cette zone.

Dans les conditions polarographiques, il y a toujours un faible courant résiduel, les limites observées sont un peu plus anodiques d'environ $0,1 \text{ V}$ si les concentrations en ions halogénures sont inférieures à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. En règle générale, on adopte la valeur approximative du potentiel qui correspond à l'oxydation ou à la réduction du solvant, ou de l'électrode.

La précision sur ces potentiels est, en fait, de peu d'importance.

La limitation de l'électrode à gouttes de mercure est beaucoup plus intéressante du côté cathodique. En effet, en milieu neutre ou basique et avec un électrolyte support convenablement choisi (Li^+ , K^+ , cation tétraalkylammonium R_4N^+ , etc.), l'électrode peut

explorer les potentiels négatifs jusqu'à environ $-2,1$ V/ECS, en milieu aqueux. Pour les solvants organiques, il est possible d'atteindre des valeurs encore plus négatives, comme c'est indiqué dans le Tableau 10 :

Solvant	Électrode de référence (1)	Électrolyte support (2)	Limite (V/électrode de référence)
Eau	ECS	KCl	$-2,1$
Eau	ECS	PTBA	$-2,7$
Méthanol	ECS	PTBA	$-2,5$
Acide acétique	ECS	PTEA	$-1,7$
Acétonitrile	Ag/AgCl	LiClO ₄	$-3,5$
Diméthylformamide	ECS	PTEA	$-3,3$
Diméthylsulfoxyde	ECS	PTEA	$-2,8$
Nitrométhane	ECS	LiClO ₄	$-1,2$
Tétrahydrofurane	Ag/AgCl	LiClO ₄	$-3,6$
Chlorure de méthylène	ECS	PTBA	$-1,7$

(1) ECS : électrode au calomel, saturée en KCl.
 (2) PTBA : perchlorate de tétrabutylammonium.
 PTEA : perchlorate de tétraéthylammonium.

Tableau 8 : Limites cathodiques d'utilisation de certains solvants avec l'électrode à gouttes de mercure.

VII. LIMITE DE LA POLAROGRAPHIE CLASSIQUE

- **Sensibilité** : la polarographie classique est limitée vers les faibles concentrations de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} M.
- **Pouvoir de séparation** : pour que deux vagues polarographiques soient dissociables, il faut que la différence entre les potentiels de demi-vague soit supérieure à 100 à 200 mV.

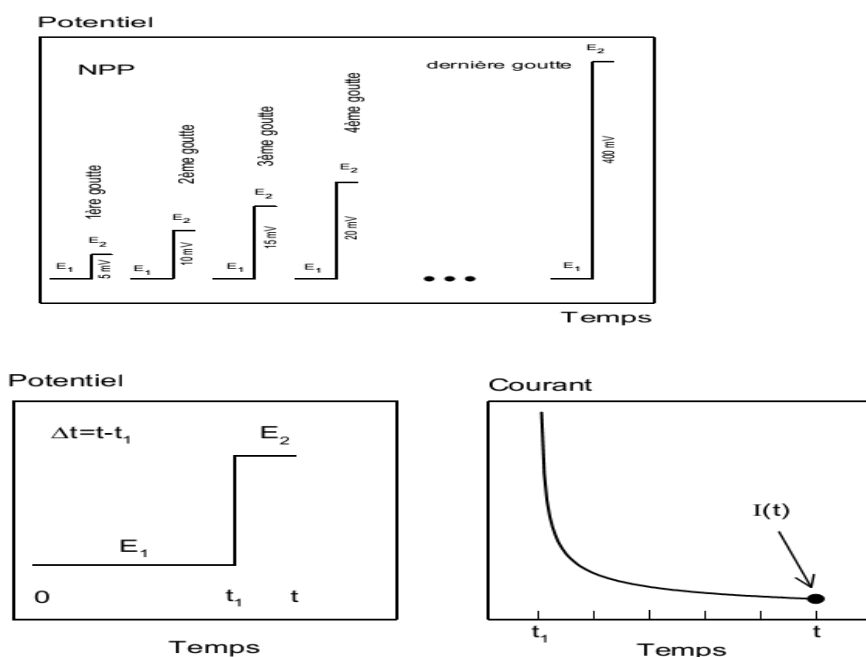
VIII. TYPE DE POLAROGRAPHIE

VIII- 1- Polarographie impulsionnelle normale (NPP)

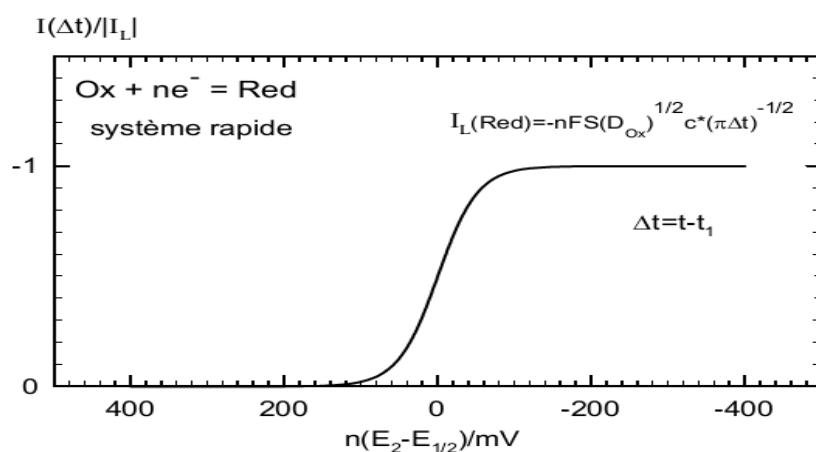
La polarographie impulsionnelle normale (NPP) est une succession de chronoampérométrie. Elle est réalisée en effectuant une succession de sauts de potentiel d'amplitude croissante soit sur une électrode à goutte de mercure dont la surface est renouvelée après chaque saut de potentiel, soit sur une électrode non renouvelable (électrode solide). Dans ce dernier cas, entre 2 sauts de potentiel successifs on respecte un temps d'attente pendant lequel le système revient à l'équilibre.

E_1 est maintenu constant pendant un temps t_1 (de l'ordre de 1 s) à une valeur où le courant faradique est pratiquement nul alors que E_2 varie d'un saut à l'autre : il est incrémenté de tel façon à décrire le domaine d'électroactivité de l'espèce étudiée.

Le courant $I(\Delta t)$ est échantillonné au bout d'une durée Δt (de l'ordre 10 ms). Ce courant I est porté en fonction du potentiel E_2 . La courbe $I(\Delta t)=f(E_2)$ qui en résulte (polarogramme ou voltammogramme) à une allure de sigmoïde. En fait la NPP est une polarographie effectuée à temps court $\Delta t=10$ ms.



Courbe intensité-potential obtenue :



-Equation de la courbe polarographique $I=f(E)$ réversible si seule l'espèce Ox est présente initialement à la concentration :

-courant limite de reduction :

$$I_L^- = \frac{-nFS\sqrt{D_{ox}}c_{ox}^*}{\sqrt{\pi t}}$$

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{red}}{D_{ox}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_L^- - I}{I}$$

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$:

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{red}}{D_{ox}}$$

-Equation de la courbe polarographique $I=f(E)$ réversible si seule l'espèce Red est présente initialement à la concentration

-courant limite d'oxydation

$$I_L^+ = \frac{nFS\sqrt{D_{red}}c_{red}^*}{\sqrt{\pi t}}$$

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{red}}{D_{ox}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_L^+ - I}{I}$$

Le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$:

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{red}}{D_{ox}}$$

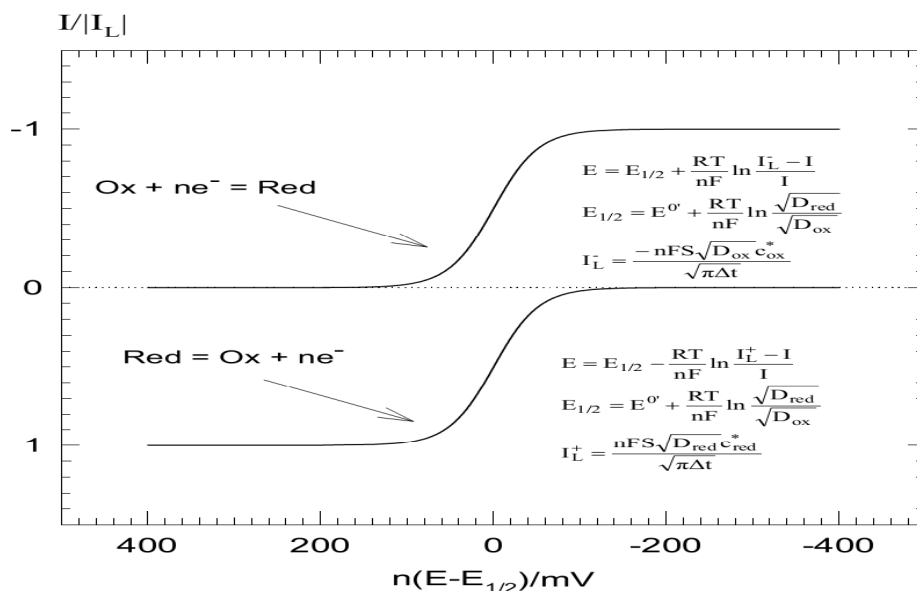
L'intérêt de la NPP (temps d'observation de l'ordre de 10 ms) par rapport à la polarographie classique (temps d'observation de l'ordre de 1 s) c'est de pouvoir travailler à temps court : Il y a une augmentation importante du courant faradique en NPP.

$$\frac{I_L^{NPP}}{I_L^{pol}} = \frac{\sqrt{1}}{\sqrt{10^{-2}}} = 10$$

A concentration égale, on a 10 fois plus de courant faradique en NPP qu'en polarographie. La NPP sert à la fois à des fins analytiques ($I_L \propto c^*$) mais également à des études de cinétique électrochimique (calcul de coefficient de diffusion, détermination des paramètres cinétiques de la réaction électrochimique)

La limite de détection en NPP est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

. La limitation est due au problème du courant capacitif (grand saut de potentiel au courant limite, 400 mV) et aussi aux courants parasites qui ne dépendent pas du temps ni du potentiel.



VIII-2- Polarographie impulsionnelle différentielle (DPP)

En polarographie impulsionnelle différentielle (DPP) le motif de potentiel appliqué à l'électrode à goutte de mercure renouvelée est une succession de sauts de potentiel d'amplitude constante ΔE .

Chaque saut a lieu entre deux valeurs de potentiel E_1 et E_2 , qui varient tout au long de l'expérience dans le domaine d'électroactivité de l'espèce étudiée, mais leur différence reste toujours constante $E_2 - E_1 = \Delta E$.

En polarographie impulsionnelle différentielle (DPP), l'électrode de travail est une goutte de mercure renouvelée. Chacun de ces sauts a lieu sur une nouvelle goutte de mercure identique à la précédente.

En voltamétrie impulsionnelle différentielle, l'électrode de travail est une électrode solide non renouvelée.

La différence des courants, $\Delta I = I(t) - I(t_1)$, échantillonnés au temps $t = t_1 + \Delta t$ et au temps t_1 où le saut de potentiel a lieu, est porté en fonction du potentiel E_1 . La courbe voltampérométrique obtenue a l'allure d'une gaussienne.

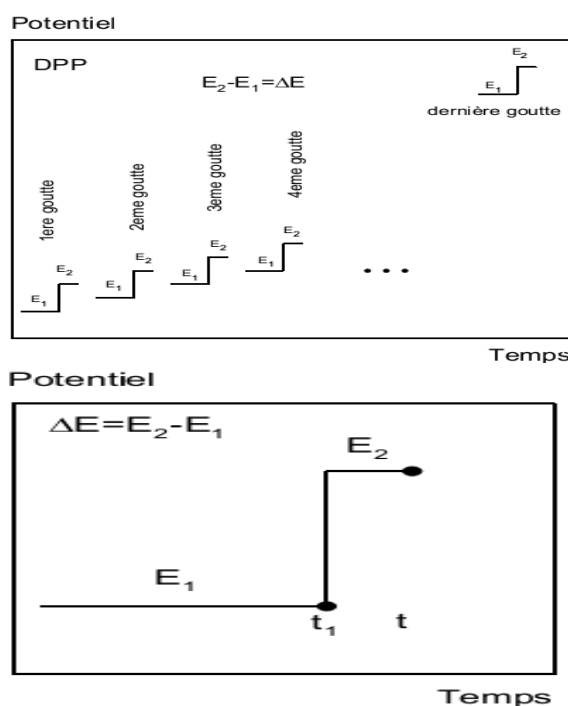
Habituellement, on choisit t_1 de l'ordre de 1 s et $\Delta t = t - t_1$ entre 5 et 50 ms. Les paramètres importants de cette courbe sont :

- Le courant de pic, ΔI_p , directement relié à la concentration de l'espèce étudiée,
- Le potentiel de pic, E_p , relié au potentiel standard apparent du couple oxydo-réducteur étudié.
- La largeur à mi-hauteur, $L_{1/2}$, qui permet de vérifier facilement la réversibilité du système Ox/Red.

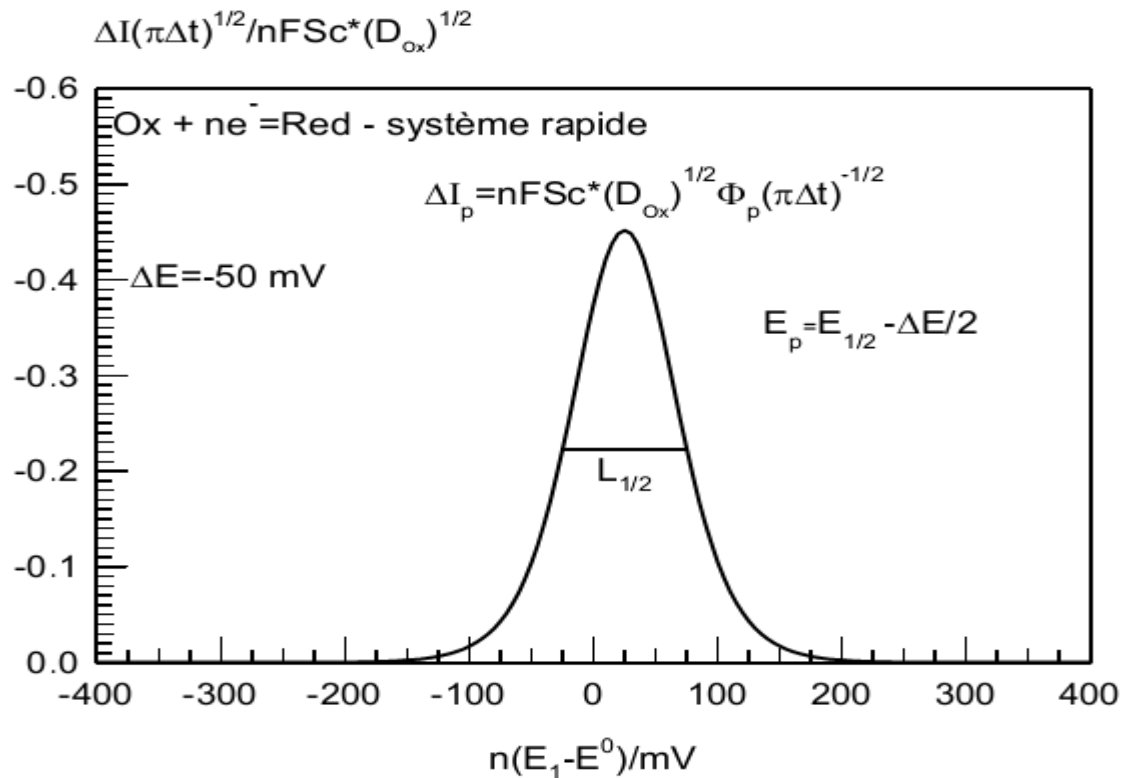
Le courant est pratiquement contrôlé par la diffusion (système réversible) si :

$$\frac{k^0 \sqrt{t}}{\sqrt{D}}$$

Motif de potentiel appliqué à l'électrode :



Clicours.COM



Expression générale du courant ΔI de la DPP en fonction de la durée du saut Δt dans le cas d'une réaction réversible $Ox + ne = Red$ ayant lieu à l'interface d'une électrode plane.

Potentiel de pic, E_p :

$$E_p = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{D_{red}}}{\sqrt{D_{ox}}} - \frac{\Delta E}{2} = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

Courant de pic, ΔI_p :

-Si seule l'espèce Ox est initialement présente :

$$\Delta I_p = \frac{nFS\sqrt{D_{ox}}c_{ox}^*\phi_p}{\sqrt{\pi\Delta t}}$$

-Si seule l'espèce Red est initialement présente :

$$\Delta I_p = \frac{nFS\sqrt{D_{red}}c_{red}^*\phi_p}{\sqrt{\pi\Delta t}}$$

IX. REMARQUES

-La température a une influence sur le courant polarographique (d'où l'intérêt de thermostatier).

- Le barbotage d'azote avant les mesures pour éliminer l'oxygène dissout qui serait réduit dans le domaine des potentiels considérés. Le courant d'azote est maintenu au-dessus de la solution pendant tout le tracé du polarogramme.

-Montage électrique est un montage potentiostatique à trois électrodes, qui permet d'imposer le potentiel de l'électrode de travail, sans faire passer de courant dans l'électrode de référence.

- Suppression des maxima :

Les polarogrammes sont fréquemment déformés par des maxima, qui apparaissent le plus souvent au début de la vague ou parfois sur le palier de diffusion. Ces courants supplémentaires résultent de la convection autour de la goutte de mercure en expansion. Cette convection est présente du fait de variations de tension superficielle à l'interface, ce qui entraîne une hétérogénéité de la densité de courant aux différents points de la goutte. Des surfactants tels que la gélatine (ou une goutte de rouge de méthyle) supprime ces variations de tension superficielle, et donc ces maxima. On rajoutera donc une petite quantité de gélatine à l'électrolyte.

-Courant résiduel et limite de détection :

La méthode polarographique est limitée vers les grandes sensibilités par l'existence d'un courant résiduel. Ce courant est dû d'une part aux traces d'impuretés restant en solution, et d'autre part au courant capacitif de double couche. En effet, l'interface électrode-solution constitue un 'condensateur' de capacité variable avec le temps, qu'il est nécessaire de charger et décharger. En première approximation, ce courant varie linéairement avec le potentiel. Il est de l'ordre de 0,1 à 0,2mA/V. Le courant résiduel est négligeable lorsque la concentration en espèce électroactive n'est pas trop faible ($>10^{-5}$ mol/L).

Des méthodes plus récentes (polarographie impulsionnelle) ont pour principe de diminuer la part du courant capacitif dans le courant mesuré. La limite de sensibilité est alors abaissée et permet le dosage d'espèces de concentration allant jusqu'à 10^{-8} mol/L

2^e PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

Caractérisation de l'ion Sodium (Na^+) et l'ion Chlorure (Cl^-) dans l'EAU VIVE par Chromatographie ionique et par Polarographie

PRESENTATION DE L'EAU VIVE

Il faut boire de l'eau chaque jour. On le répète si souvent car l'eau est source de vie, c'est le principal carburant de notre corps. L'eau représente 45 à 65% de notre masse corporelle.

Elle intervient dans de nombreuses réactions de notre métabolisme, dans le transport et l'élimination de nos déchets et dans la régulation de la température du corps.

Il est important de ne pas attendre la soif car elle intervient quand l'organisme a déjà perdu 1 à 2% de sa teneur en eau. Dans tous les cas, à chacun ses besoins, à chacun son Eau Vive.

Eau Vive est offerte en 2 formats avec bouchon à vis :

Eau Vive 150cl :

Comment rester dynamique et plein de vitalité ? En buvant 1,5l d'eau par jour bien évidemment ! Boire sa ration d'eau journalière permet à notre organisme et surtout à notre mental de pulvériser le stress au quotidien. Pratique et ergonomique, la bouteille 150cl est idéale pour les jours de la semaine et parfait pour les pauses week-end et les repas en famille.

Eau Vive 50cl :

Pratique et légère, elle vous accompagne volontiers en tout temps, en tout lieu. Ce format se place discrètement dans le sac à main de madame, dans le sac de sport de monsieur ou dans le trousseau de bébé. Elle comble les petites soifs des petits et grands.

Tableau 9 : Valeurs nutritives d'EAU VIVE

Minéralisations	mg/l
Calcium	1,29
Magnesium	0,68
Sodium	1.37
Bicarbonates	8.78
Chlorures	2.12

Eau de source ou eau minérale ?

Une eau de source est exclusivement d'origine souterraine. Afin d'être qualifiée d'eau de source naturelle, une eau se doit d'être potable dès son émergence sans devoir subir aucun traitement purificateur, puisque la nature elle-même s'en charge déjà quand l'eau s'écoule au travers des roches montagneuses, lui conférant ses précieux minéraux. Cette eau de source naturelle doit contenir une minéralisation précise et doit conserver ses propriétés physico-chimiques et microbiologiques d'origine jusqu'à sa consommation. De ce fait, c'est une eau facile à boire et destinée à tous.

A/CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

I –INTRODUCTION :

La chromatographie ionique est une des méthodes employée en chimie pour l'analyse des constituants des mélanges complexes et des solutions. Elle se repose sur un principe de différence de taille et de charge les ions d'un échantillon et des systèmes de mesure comprenant des phases stationnaires et mobiles. Une mesure de la conductivité électrique permet une détection des entités ioniques. Un suppresseur chimique est utilisé pour réguler et optimiser le signal étudié.

II-BUT :

Le but de cette manipulation c'est de déterminer la quantité des ions dans un échantillon en utilisant des solutions étalons de titre connu et de comparer les résultats à une référence afin de montrer l'efficacité de l'appareil.

III-PRINCIPE :

Le principe est simple, on prépare une solution à plusieurs reprises et à différente concentration (solutions étalons) pour avoir une droite d'étalonnage de concentration. Après, on procède à l'analyse des ions dans l'échantillon.

IV- MATERIELS :

	<u>Analyseur</u> : JK-IC-200/200 A		Balance de précision pour la mesure des espèces
	Colonne de séparation		Ballons de 250 ml
	<u>Pump</u> :		Appareil de production d'eau distillé
	<u>Vanne d'injection</u>		<u>Enregistreur</u> : UC équipé d'un logiciel approprié (Chromatography Handting data)
	<u>Seringue</u> : qui assure l'injection de la solution.		<u>Eluant</u> de type Na_2CO_3 NaHCO_3
	Echantillon : EAU VIVE		

Tableau 10 : matériels utilisés en chromatographie ionique

V-MODES OPERATOIRES :

MÉTHODES DE SÉPARATION, 2ÈME ÉDITION G. Mahuzier et M. Hamon, 1990, Abrégés de chimie analytique, Masson

PRACTICAL THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY B. Fried et J. Sherma, 1996, Springer-Verlag

A – THEORIE :1-Solution :

On prépare une solution contenant des ions témoins (minimum 2 cations ou 2 anions) : c'est ce qu'on appelle solution mère de titre connue (quantité de chaque anion ou cation). Et à partir de cette solution mère, on prend différent volume $V_1, V_2 \dots V_n$ selon notre choix et on les versent dans différents ballons de même taille numérotés (par exemple $S_1, S_2 \dots S_n$) et on les remplit avec de l'eau distillée, on aura donc des solutions à différentes concentrations : ce sont les solutions étalons.

On analyse chaque solution S_i en utilisant l'analyseur JK-IC 200 :200A (chromatographie ionique) et enregistre les résultats à l'aide d'un enregistreur (UC contenant le logiciel compatible) pour obtenir une droite d'étalonnage en concentration et on pourra ensuite faire une caractérisation des ions dans une solution inconnue (échantillon) mais compatible aux ions témoins.

Le logiciel s'occupe de faire tous les calculs selon les principes avancés auparavant.

2-Démarrage extinction de JK-IC-200/200 A :

Au dos du JK-IC-200/200 A il y a deux interrupteurs en haut et en bas. L'interrupteur en haut sert de démarrage et d'extinction de l'analyseur et l'autre en bas pour le système de pompage.

Après démarrage du JK-IC-200/200A, on clique sur le logiciel et on fait le contrôle (Control panel for IC). Les paramètres à suivre sont les suivants :

-voltage : $\pm 30 \square v \square \pm 50$

-current : environ 50 mA

-zeroadjust : $-10 \square \text{zeroadjust} \square 10$ (Si ça ne marche pas ; on clic sur Output Zero)

Le temps nécessaire pour que le matériel atteigne ces valeurs est environs 30 mn et commence à faire le lavage avec de l'eau distillée (injection de l'eau distillée dans la vanne).

3-Lavage de l'appareil :

Si les conditions ou les paramètres signalés ci-dessus sont atteints (voltage, current, zéro adjust) ; on peut commencer le lavage :

- on tourne d'abord la vanne sur la position LOAD,
- on injecte de l'eau distillée à l'aide d'une seringue,
- on tourne après la vanne sur la position INJECT et l'analyse commence.

Après 20 à 30 mn, on aura une courbe qui indique la variation du courant (en mV) en fonction du temps (en mn) comme indique la figure suivante :

Courbe de l'eau distillée

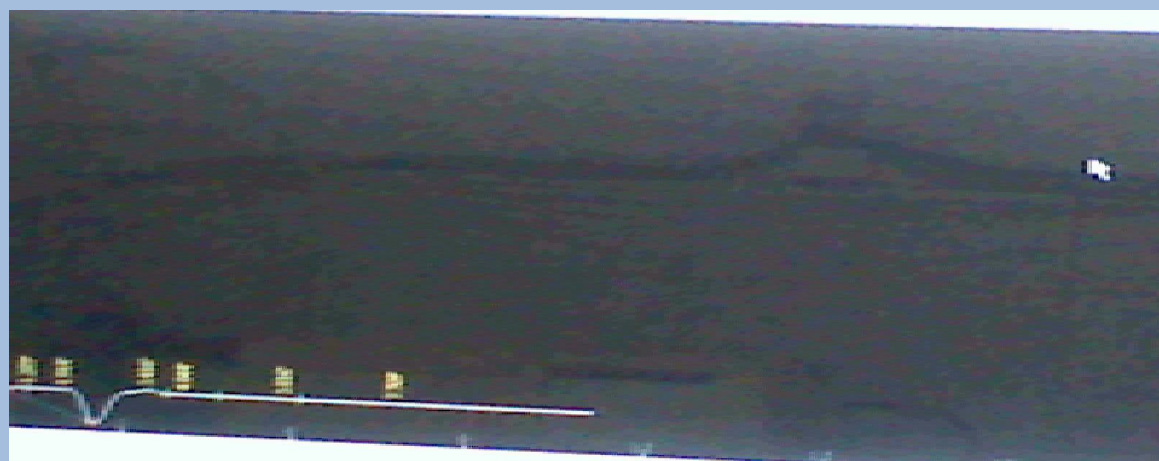


Image prise lors du nettoyage

Figure 1 : courbe de l'eau distillée

Interprétation :

Le pic (vers le bas) qui apparait entre le temps 1,3 et 3 mn est un pic propre à l'eau distillée, c'est-à-dire qu'il n'y a plus présence d'un élément minéral ou organique d'une part dans l'eau distillée et d'autre part dans l'analyseur. Si par contre il y a apparition d'autre pic après t : 3mn (présence d'un élément minéral ou organique ou lors de l'injection il y a de l'air) ; on recommence le nettoyage.

4-Analyse des solutions étalons S_i :

Les étapes à suivre sont les mêmes :

- on tourne d'abord la vanne sur la position LOAD,
- on injecte une quantité de S_i à l'aide d'une seringue,
- on tourne après la vanne sur la position INJECT et l'analyse commence.

Après 20 à 30 mn, on aura la courbe et les résultats.

Tout de suite après on effectue le traitement des résultats et on les enregistre.

5-Traitement des résultats :

Cette partie consiste uniquement à manipuler le logiciel programmé pour JK-IC 200/200A qui est le « Chromatography Data Handting ».

Après avoir terminé une analyse (obtention de courbe tension en fonction du temps) , par exemple l'analyse de S_1 , les étapes à suivre pour le traitement sont les suivantes :

- 1- Acquisition : il y a apparition des mots « Full 1 = abscisse ; Full 2=ordonnée », on clique sur ces deux mots et la courbe sera plus claire.
- 2- Intégration : on élimine les pics non importants, on précise le début et la fin de chaque pic
- 3- Component : on précise ici le temps d'apparition de chaque pic en cliquant sur « ret-time »
- 4- Calcul : on clique sur « calculating calibrator » et il y a apparition du mot « Result » ; on clique ce mot et il y a un tableau de résultat qui va apparaître. On peut ensuite l'enregistrer en cliquant sur « To archive »et puis sur « enregistrement ».

On fait la même étape pour chaque solution étalon et à la fin on clique sur « calculate » et puis « display » et la courbe étalon est obtenue comme montre la figure suivante :

6-Analyse de l'échantillon :

On procède de la même manière que l'analyse d'une solution étalons jusqu'au « component », après on clique sur « File » ensuite sur « Loadtemplate » et on l'enregistre dans le dossier où il y a les données des solutions étalons.

On clique après sur « Calculation » puis sur « Quantifying by calib-curve » et en fin sur « Result » et on aura les résultats

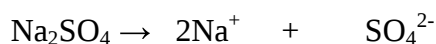
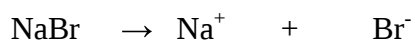
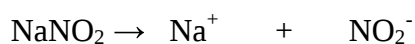
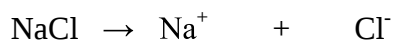
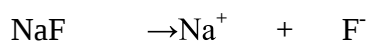
B-RESULTATS

B1 –ANION : analyse de Chlore dans l'EAU VIVE

B1-1-PREPARATION DES SOLUTIONS ETALLONS :

1-1-Solution étalon mère S_0 :

On prépare 0,5528 g de NaF , 0,4119 g de NaCl , 0,375 g de NaNO₂, 0,3219 g de NaBr , 0,3062 g de KH₂PO₄ , 0,3672 g de Na₂SO₄ , 0,4072 g de KNO₃ dans 250 ml d'eau distillée . On sait que ces espèces se dissocient dans une solution selon leur réaction suivante :



On peut connaître la concentration de chaque espèce en utilisant la formule de molarité qui se définit comme suite :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}$$

Avec : m : masse de l'espèce utilisé en (g)

M : masse molaire de l'espèce en (g/mol)

V : volume utilisé en (ml)

C : concentration molaire en (mol /l) ou en (mg/l)

AN :

$$C_F = \frac{0,5528}{250} = 2.2112 \text{ mg/l}$$

$$C_{Cl} = \frac{0,4119}{250} = 1.6476 \text{ mg/l}$$

$$C_{NO_2} = \frac{0,375}{250} = 1.5000 \text{ mg/l}$$

$$C_{Br} = \frac{0,3219}{250} = 1.2876 \text{ mg/l}$$

$$C_{PO_4} = \frac{0,3062}{250} = 1.2248 \text{ mg/l}$$

$$C_{SO_4} = \frac{0,3672}{250} = 1.4688 \text{ mg/l}$$

$$C_{NO_3} = \frac{0,4072}{250} = 1.6228 \text{ mg/l}$$

Calcul d'erreur pour chaque concentration :

Pour la formule :

$$C = \frac{m}{MV}, \text{ on la fait passer en logarithme :}$$

$$\log C = \log \frac{m}{MV} \rightarrow \log C = \log m - \log M - \log V, \text{ et sous forme différentielle exacte, on a :}$$

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta V}{V}$$

On a utilisé une balance de précision de haute performance ; donc $\Delta m = 0 \text{ g}$

La valeur de la masse molaire est référée dans une tableau périodique des éléments , donc $\Delta M = 0 \text{ g}$

Le volume de l'eau distillé est mesuré à partir d'un éprouvette gradué de 500 ml donc l'erreur est équivaux à une division de la graduation $\rightarrow \Delta V = 1 \text{ ml}$

$$\text{On a alors : } \Delta C = \left(\frac{1}{250} \right) C$$

AN :

$$\Delta C_F = 0.004 * 2.2112 = 0.0088$$

$$\Delta C_{Cl} = 0.004 * 1.6476 = 0.0024$$

$$\Delta C_{NO_2} = 0.004 * 1.5000 = 0.006$$

$$\Delta C_{Br} = 0.004 * 1.2876 = 0.0051$$

$$\Delta C_{PO_4} = 0.004 * 1.2248 = 0.0048$$

$$\Delta C_{SO_4} = 0.004 * 1.4688 = 0.0058$$

$$\Delta C_{NO_3} = 0.004 * 1.6228 = 0.0064$$

Pour une espèce AB de concentration connue, on a $C_{AB} = C_A^+ = C_B^-$; on connaît donc la quantité de chaque anion présent dans la solution qui se résume dans le tableau suivant :

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻	HPO ₄ ⁻	NO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
C (mg/l)	2.211	1.647	1.500	1.287	1.224	1.622	1.468
ΔC(mg/l)	0.008	0.002	0.006	0.005	0.004	0.006	0.005

Tableau 11 : quantité de chaque anion présent dans la solution S₀

1-2-Solution étalon à différente concentration :

A partir de la solution S₀, on prend x ml, on verse dans un Ballon de 250 ml et on remplit avec de l'eau distillée jusqu'à avoir 250 ml, on nomme cette solution S_i. Pendant le TP, on a pris les valeurs de x suivant :

S _i (Solution étalon à différente concentration)	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
X ml à partir de S ₀	2,5	5	10	16	25

B1-2-ANALYSES ET RESULTATS :

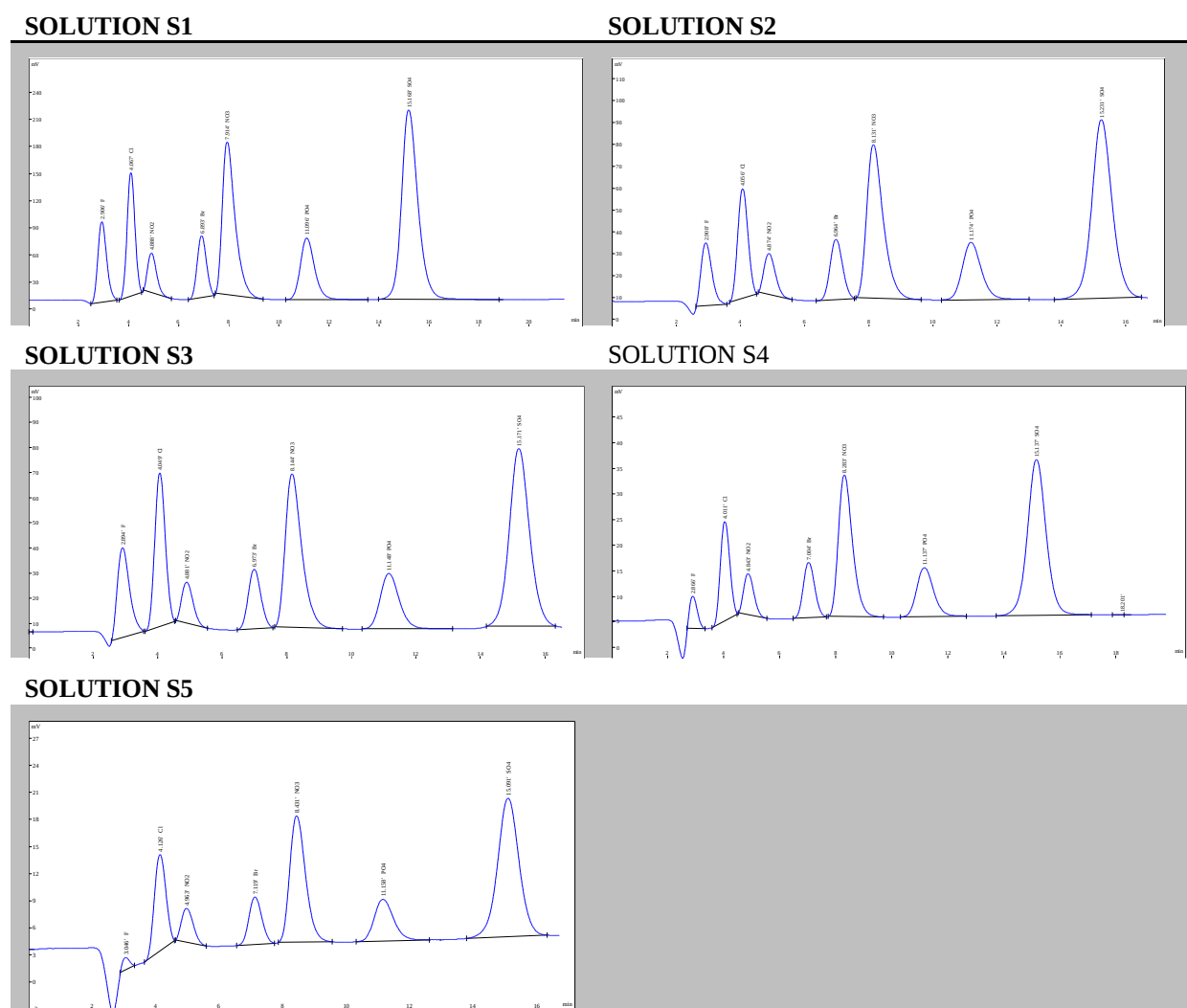


Figure 2 : courbe des solutions étalons

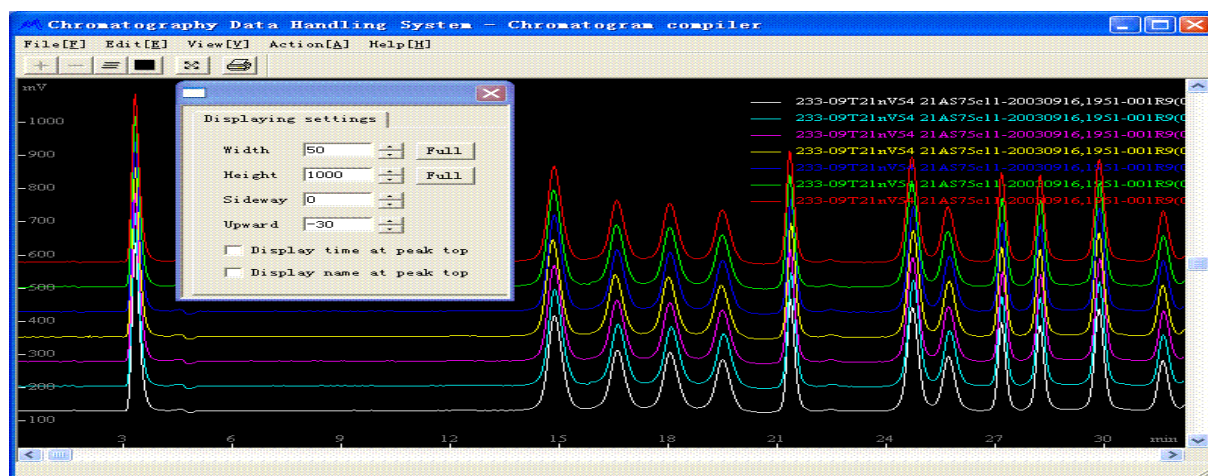


Figure 3 : exemple de toutes les courbes

SOLUTION S1

Rank	Time	Name	Quantity	Area
1	2.906	F	2.5	2111881
2	4.067	Cl	5	2854218
3	4.888	NO2	5	990393
4	6.893	Br	10	1671759
5	7.914	NO3	10	5775914
6	11.096	PO4	20	2626039
7	15.168	SO4	20	9301590
Total			72.5	

SOLUTION S2

Rank	Time	Name	Quantity	Area
1	2.908	F	2	656449
2	4.056	Cl	4	1078502
3	4.874	NO2	4	432298
4	6.964	Br	8	723829
5	8.131	NO3	8	2461650
6	11.174	PO4	16	1064475
7	15.231	SO4	16	3566458
Total			58	

SOLUTION S3

Rank	Time	Name	Quantity	Area
1	2.894	F	1	914845
2	4.049	Cl	2	1338720
3	4.881	NO2	2	378268
4	6.973	Br	4	621456
5	8.144	NO3	4	2122776
6	11.148	PO4	8	886341
7	15.171	SO4	8	3037511
Total			29	

SOLUTION S4

Rank	Time	Name	Quantity	Area
1	2.866	F	0.5	112630
2	4.011	Cl	1	438458
3	4.843	NO2	1	192506
4	7.004	Br	2	294443
5	8.283	NO3	2	945347
6	11.137	PO4	4	391734
7	15.137	SO4	4	1396319
Total			14.5	

SOLUTION S5

Rank	Time	Name	Quantity	Area
1	3.046	F	0.25	20185
2	4.126	Cl	0.5	262680
3	4.963	NO2	0.5	91424
4	7.119	Br	1	143998
5	8.431	NO3	1	470704
6	11.158	PO4	2	190784
7	15.091	SO4	2	708605
Total			7.25	

Tableau 12 : résultat d'analyses des solutions étalons anions

Après enregistrement de ces résultats, on aura la valeur des grandeurs caractéristiques de la colonne pour les anions qui se définit dans le tableau suivant :

Anion	t_R (s)	$W_{1/2}$ (s)	N	d	$\Delta_{\square} (\frac{\mu S}{cm})$	C_0 (mg/l)	$Sd(\frac{\mu S cm^2}{mol})$	$\square^0(\frac{\mu S cm^2}{mol})$
F^-	220.2	9.39	3047	0.171	0.415	0.318	144.60	54
Cl^-	392.7	9.12	10272	0.177	10.005	9.032	222.74	76
NO_2^-	394.2	11.22	6838	0.144	0.260	0.500	166.68	76
Br^-	489.3	14.19	6587	0.113	0.600	2.000	211.51	78
NO_3^-	563.1	15.27	7534	0.105	0.755	2.146	206.91	71
PO_4^-	736.8	19.29	8082	0.083	0.190	1.633	132.42	33
SO_4^-	886.2	20.85	10008	0.077	2.205	7.549	363.11	160

Tableau 13 : valeurs des grandeurs caractéristiques de la colonne pour les anions

Courbe de calibration pour le Chlorure

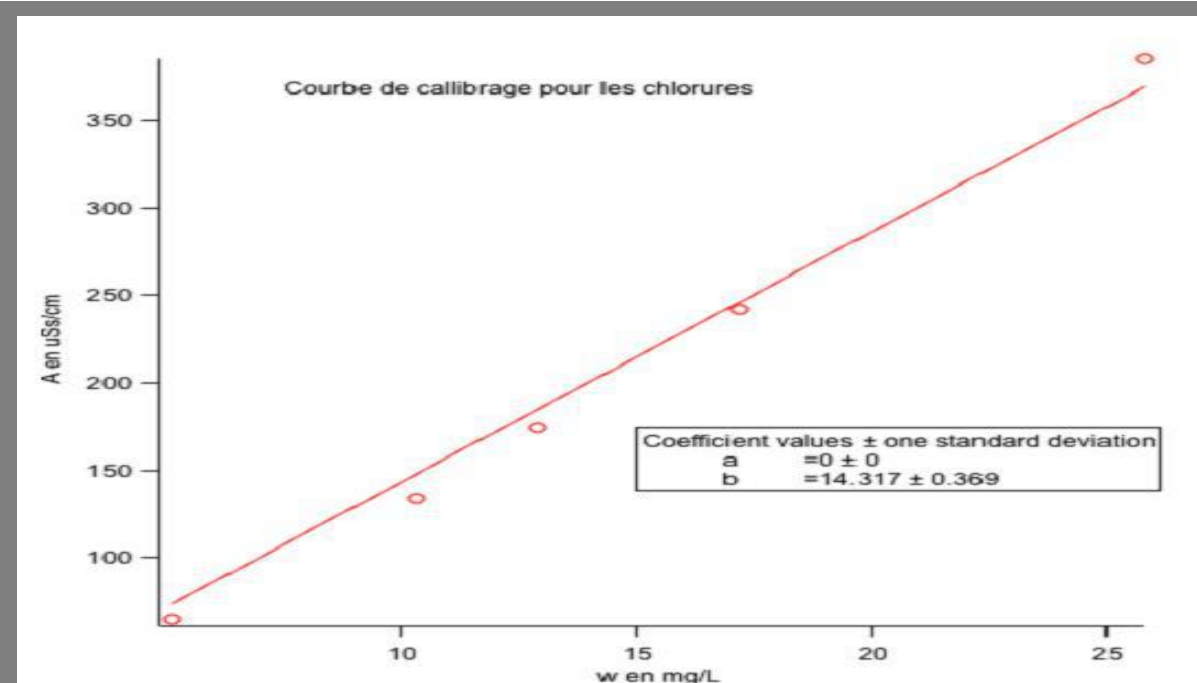


Figure 4 : Courbe de calibration pour le Chlorure

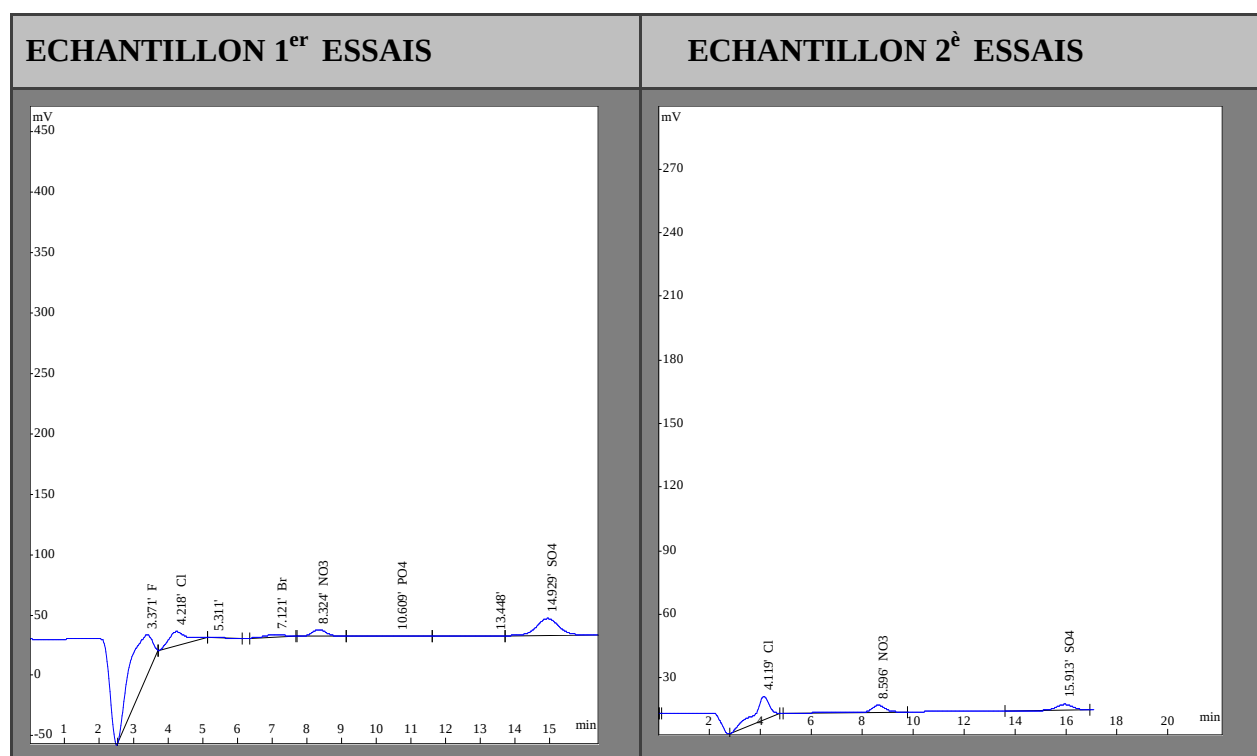


Figure 5 : courbe de l'échantillon

ECHANTILLON 1 ^{er} ESSAIS						ECHANTILLON 2 ^e ESSAIS					
Rank	Time	Name	Quantity	Area		Rank	Time	Name	Quantity	Area	
1	2.947	F	0	0		1	2.849	F	0		
2	4.119	Cl	1.97	488797		2	4.089	Cl	1.99	120936	
3	4.950	NO ₂	0	0		3	4.897	NO ₂	0		
4	7.020	Br	0	0		4	7.019	Br	0		
5	8.596	NO ₃	0	0		5	8.699	NO ₃	0		
6	11.047	PO ₄	0	0		6	11.117	PO ₄	0		
7	15.913	SO ₄	0	0		7	15.513	SO ₄	0		
Total			1.97			Total			1.99		

Tableau 14 : résultat d'analyse de l'échantillon

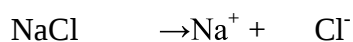
B2-CATION : analyse de Sodium dans l'EAU VIVE

B2-1-PREPARATION DES SOLUTIONS ETALLONS :

1-1-Solution étalon mère S_0 :

On prépare 0,3425 g de NaCl , 0,4119 g de KCl et 0.375 g de NH_4Cl dans 250 ml d'eau distillée .

Réactions :



En se référant à la démarche ci-dessus, on a :

$$C_{\text{Na}} = \frac{0,3425}{250} = 1.3700 \text{ mg/l}$$

$$C_{\text{K}} = \frac{0,3042}{250} = 1.2168 \text{ mg/l}$$

$$C_{\text{NH}_4} = \frac{0,3075}{250} = 1.1230$$

$$\Delta C_{\text{Na}} = 0.004 * 1.3700 = 0.0054$$

$$\Delta C_{\text{K}} = 0.004 * 1.2168 = 0.0048$$

$$\Delta C_{\text{NH}_4} = 0.004 * 1.1230 = 0.0044$$

	Na^+	K^+	NH_4^+
C (mg/l)	1.370	1.216	1.123
$\Delta C(\text{mg/l})$	0.005	0.004	0.004

Tableau 15 : quantité de chaque cation dans S_0

1-2-Solution étalon à différente concentration :

A partir de la solution S_0 , on prend x ml, on verse dans un erlenmeyer de 250 ml et on remplit avec de l'eau distillée jusqu'à avoir 250 ml, on nomme cette solution S_i . Pendant le TP, on a pris les valeurs de x suivant :

S_i	S_1	S_2	S_3
X ml à partir de S_0	2,5	5	10

B2-2-ANALYSE ET RESULTAT:

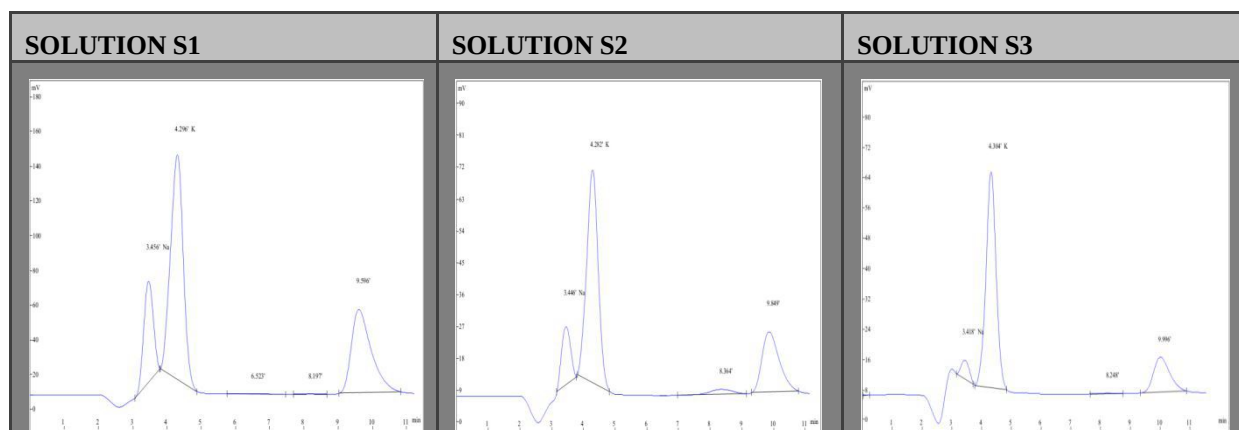


Figure 6 : courbe des solutions étalons pour les cations

SOLUTION S1					SOLUTION S2				
Rank	Time	Name	Quantity	Area	Rank	Time	Name	Quantity	Area
1	3.456	Na	5	1110279	1	3.446	Na	2	314665
2	4.296	K	5	3222709	2	4.282	K	2	1471290
3	9.596	NH4	5	190718	3	9.849	NH4	2	630602
Total			15		Total			6	
SOLUTION S3									
Rank	Time	Name	Quantity	Area					
1	3.418	Na	1	89899					
2	4.304	K	1	1319597					
3	9.996	NH4	1	344713					
Total			3						

Tableau 16 : résultat d'analyse des solutions étalons cations

Après enregistrement de ces résultats, on aura les valeurs des grandeurs caractéristiques de la colonne qui se définit dans le tableau suivant :

Cation	t_R (s)	$W_{1/2}$ (s)	N	d	$\Delta_{\square} (\frac{\mu S}{cm})$	C_0 (mg/l)	$Sd(\frac{\mu S cm^2}{mol})$	$\square^0(\frac{\mu S cm^2}{mol})$
Na^+	201.6	9.31	3047	0.171	0.415	0.318	144.60	50
K^+	372.9	9.03	10272	0.177	10.005	9.032	222.74	74
NH_4^+	389.3	10.22	6801	0.141	0.260	0.500	166.68	73

Tableau 17 : valeurs des grandeurs caractéristiques de la colonne pour les cations

Courbe de calibrage pour les Sodiums

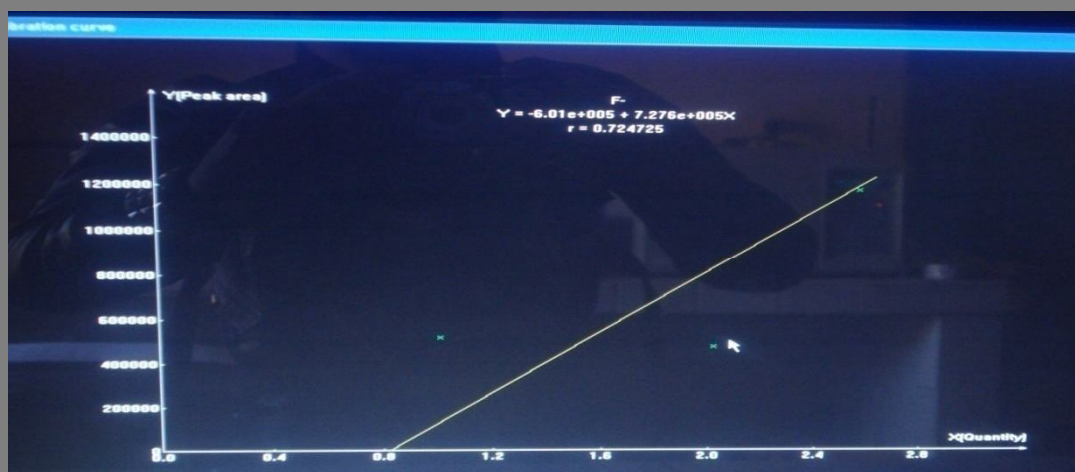


Image prise après analyse des solutions étalons

Figure 7 : Courbe de calibrage pour le Sodium

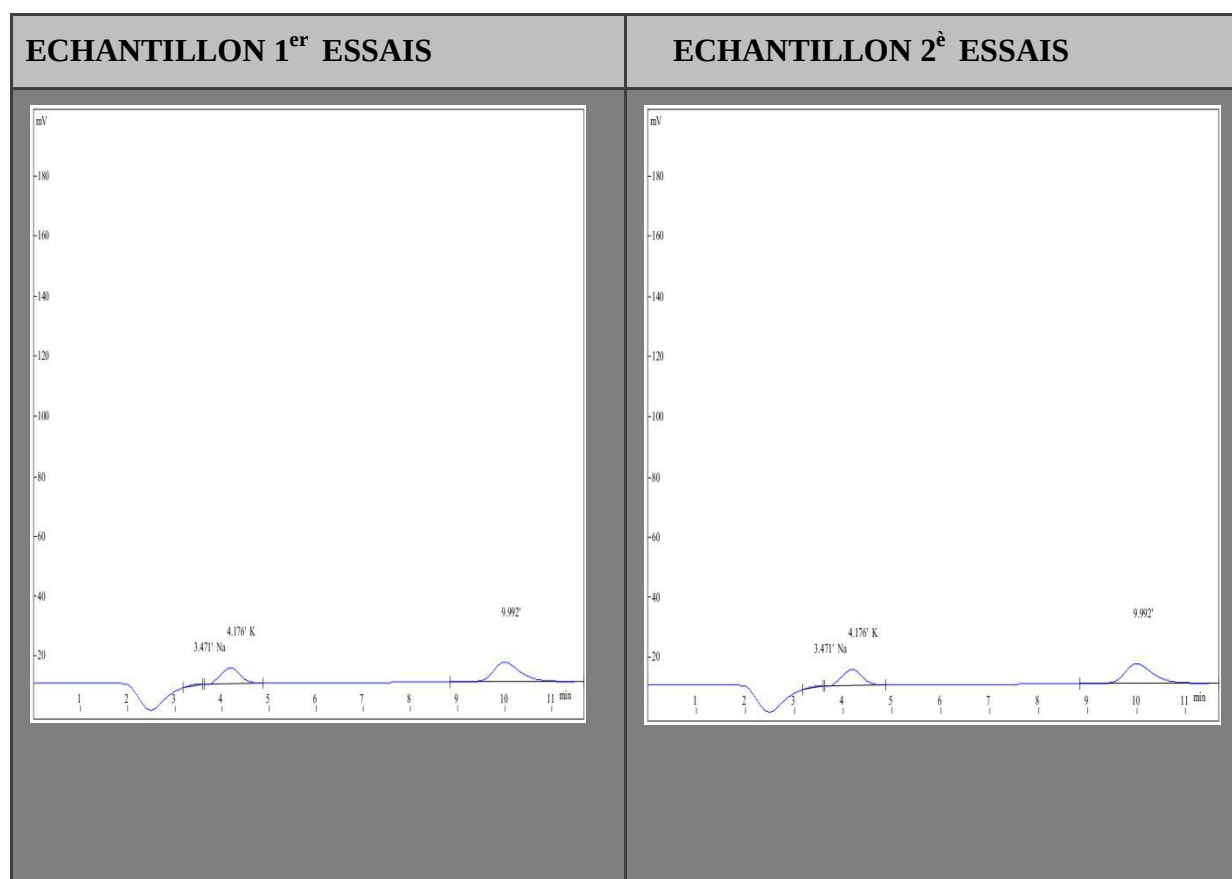


Figure 8: courbe de l'échantillon

ECHANTILLON 1 ^{er} ESSAIS					ECHANTILLON 2 ^e ESSAIS				
Rank	Time	Name	Quantity	Area	Rank	Time	Name	Quantity	Area
1	3.471	Na	1.2	7053	1	3.472	Na	1.2	7053
2	4.176	K	0.6	16005	2	4.154	K	0.2	11442
3	9.992	NH4	0.9	26191	3	9.976	NH4	0.5	20403
Total			2.7		Total			1.9	

Tableau 18 : résultat d'analyse de l'échantillon

TABLEAU DES RESULTATS :

NB : erreur de l'appareil :

-error for keeping time : $\pm 1.5\%$

-error for quantitative analysis : 5%

	Chlorure (mg/l)	Sodium (mg/l)
Solution S1	5 ± 0.05	5 ± 0.05
Solution S2	4 ± 0.05	2 ± 0.05
Solution S3	2 ± 0.05	1 ± 0.05
Solution S4	1 ± 0.05	-
Solution S5	0.5 ± 0.05	-
EAU VIVE 1 ^{er} essai (E1)	1.97 ± 0.05	1.2 ± 0.05
EAU VIVE 2 ^e essai (E2)	1.99 ± 0.05	1.2 ± 0.05
Moyenne (E1, E2)	1.985 ± 0.05	1.20 ± 0.05
Référence	2.12	1.37

Tableau 19 : résultats des analyses pour Cl^- et Na^+

VI-OBSERVATIONS :

- Pour chaque courbe, il y a un pic qui se dirige vers le bas au début qui devient plus clair quand on dilue. Pour l'analyse de Cl^- , il y a 7 pics qui apparaissent et se dirigent vers le haut par contre pour Na^+ , on a 3 pics.
- Les concentrations ne sont pas très conformes :

- Na^+ trouvé = 1.2 mg/l et Na^+ référence = 1.37 mg/l,

- Cl^- trouvé = 1.98 mg/l et Cl^- référence = 2.12 mg/l.

Calcul de la sensibilité :

$$\text{Sensibilité} = \frac{\text{Quantité trouvé}}{\text{Quantité de référence}} * 100$$

Pour le Sodium :

$$\text{Sensibilité} = \frac{1.2}{1.37} * 100 = 87.59\%$$

Pour le Chlorure :

$$\text{Sensibilité} = \frac{1.98}{2.12} * 100 = 93.39\%$$

VII-INTERPRETATION :

-Le premier pic qui se dirige vers le bas est le pic caractéristique de l'eau distillée. Il apparaît entre 1.70 mn et 3 mn. Après ce temps, chaque pic désignera un élément. Pour les anions, F^- apparaît le premier et après Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^- et SO_4^- et pour les cations Na^+ apparaît le premier après K^+ et NH_4^+ . Le rang d'apparition s'explique par leur grandeur (masse molaire et conductivité).

-La Chromatographie ionique est très sensible pour les anions avec une précision de **93.39%**, d'ailleurs, l'ion Chlorure (Cl^-) et l'ion nitrate (NO_3^-) sont des ions inhibitions index pour cet appareil par contre l'ion Sodium (Na^+) et l'ion Calcium (Ca^{2+}) ne le sont pas c'est pourquoi on a une précision de **87.59%**.

La vérification de la calibration de l'appareil grâce aux étalons nous apprend dans un premier lieu que bien qu'il puisse identifier les ions Na^+ et Cl^- , il ne peut pas du tout les quantifier. De même, la quantification des ions bromures est très mauvaise. Les concentrations des autres anions détectés sont éloignées des valeurs théoriques de l'étalon sauf pour les nitrates. De ce fait une vérification de la colonne avec un échantillon certifié s'est avérée nécessaire. Les résultats obtenus sont cohérents mais les concentrations des anions étaient un peu basses à l'inverse de nos étalons. Ce qui veut dire que la colonne n'est pas très sensible aux faibles concentrations. Ceci nous fait douter des concentrations des solutions mères préparées mais il nous est impossible de les vérifier.

VIII-CONCLUSION :

Dans cette expérience, nous avons observé dans un premier temps que la colonne détecte mal la plupart des anions à faible concentration, ce qui nous a été préjudiciable pour l'analyse des échantillons d'eau potable. Néanmoins toutes les eaux analysées rentrent dans les normes de potabilité sauf pour celles qui ont des halogénures qui sont au dessus du seuil fixé par l'OMS. Les concentrations trouvées expérimentalement correspondent aux valeurs indiquées sur les bouteilles de l'EAU VIVE ainsi que celles des SIG.A cause du fonctionnement de la colonne il est impossible de déterminer la concentration des carbonates et il sera nécessaire d'utiliser une autre méthode comme la technique polarographique.

B/POLAROGRAPHIE

I-INTRODUCTION :

Dans la majorité des industries, la connaissance de la concentration exacte d'une espèce ou d'une molécule est nécessaire, voire indispensable pour assurer le bon déroulement d'un procédé de fabrication ou la qualité d'un produit fini.

Parmi toutes les techniques analytiques disponibles, le titrage est communément choisi pour son exactitude, sa simplicité et son faible coût d'utilisation et a donc été adopté comme technique standard dans de nombreux secteurs d'activité comme l'eau, la pharmacie, la pétrochimie et l'agro-alimentaire.

Quelles que soient les applications, leur productivité et leur traçabilité sont d'une importance capitale. L'automatisation du titrage de routine augmente la capacité d'analyse, sécurise la qualité des résultats et intègre des fonctions de documentation assurant la conformité avec les Bonnes Pratiques de Laboratoire.

La gamme Tracelab 50 (analyseur Pol 150 + stand polarographique MDE 150) RADIOMETER est conçue pour satisfaire à toutes ces demandes avec des ensembles allant du titrateur de routine aux systèmes de titrage haute performance intégrant, selon les besoins, un passeur d'échantillons et un logiciel PC dédié.

II-BUT :

Le but c'est de déterminer la concentration en ion Chlorure et en ion Sodium dans l'EAU VIVE pour montrer la sensibilité et l'efficacité du matériel.

III-PRINCIPE :

La polarographie est une forme particulière de la voltampérométrie qui utilise comme électrode de travail une électrode à gouttes tombantes de mercure.

Méthode d'analyse des oxydations et des réductions en solution, elle appartient donc au domaine de l'électrochimie, la science qui décrit les réactions chimiques dans lesquelles se produisent des transferts d'électrons.

Les techniques polarographiques ne sont donc utilisables que lorsque la solution à étudier

contient une ou plusieurs espèces oxydables ou réductibles au niveau d'une électrode de mercure à gouttes tombantes, les concentrations des espèces à analyser étant assez faibles. Cette technique est puissante, et permet de rivaliser avec le four atomique.

DESCRIPTION DU MATERIEL :

Le matériel utilisé pour les analyses en Polarographie est un ensemble METROHM, constitué d'un voltamètre μ AUTOLAB Ecochimie et d'un stand MDE 150 (static mercury drop electrode), le tout est piloté par micro-ordinateur utilisant le logiciel GPES Ecochimie.

L'appareillage de mesure utilise trois électrodes :

- une électrode de travail sur goutte de mercure pendante SMDE.
- une électrode de référence Ag/AgCl/KCl
- une contre-électrode ou électrode auxiliaire de graphite.

Le voltamètre μ AUTOLAB assure 3 fonctions :

1. imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et de la faire varier suivant un balayage programmé. Ceci est réalisé grâce au potentiostat-galvanostat.
2. mesurer la faible intensité qui en résulte grâce à un milliampèremètre de grande sensibilité.
3. enregistrer ce courant en fonction du balayage de potentiel avec l'aide de l'enregistreur assujetti au potentiostat.

Clicours.COM

IV-MATERIEL

	<u>Analyseur</u> : MDE150 Polarographic Position		Réservoir d'Azote
	Recepteur des données : POL150 Polarographic Analyseur		Echantillon : EAU VIVE
	<u>Enregistreur</u> : UC équipé d'un logiciel(TraceMaster 5 - Version X9813- 2.04 – N°904v204n013, Copyright® Radiometer Analytical S.A		Eau déionisé
	-Electrode de mercure -Electrode de platine (auxiliaire) -Electrode au calomel saturé (référence)		_Solution étalon de Na⁺ et Cl⁻ -Electrolyte support

Tableau 20 : liste des matériels pour l'analyse polarographique

V-MODE OPERATOIRE :**V-1-ANALYSE DE CHLORE :**

Les ions du chlorure sont déterminés par la Pulsation Polarographique. Une électrode de la goutte du mercure pendant est utilisée dans combinaison avec une mesure de la pulsation différentielle.

Le mercure de l'électrolyse est oxydé et les ions produits immédiatement réagissent avec l'ion chlorure dans la solution cellulaire et former un insoluble mercureux film du chlorure sur la surface de la goutte à mercure.

Le chlorure de mercure est démonté en arrière dans la solution dans sa forme ionique.

Le courant du déshabillage résultant est proportionnel à la concentration des ions du chlorure dans solution. L'analyse est exécutée en ajoutant de l'acide nitrique.

Une petite quantité de chlorure contenant une référence d'électrode (Ag /AgCl), la solution rassasiant peut avoir une fuite dans la solution cellulaire qui mène aux variations pour la détermination du chlorure.

Pour remédier à ceci, placez la référence électrode dans un EGM/AL010 tube de pont qui contient un 0.1M de solution d'acide nitrique. Le pont isolat le chlorure-contenant électrode en maintenant la conductivité électrique.

La méthode pour la détermination de Cl⁻ abris des ions la gamme: 250 µg/l - 1000 g/l

Échantillons aqueux qui contiennent organique matières et/ou particules dans la suspension devrait être minéralisée et filtré avant analyse.

Réactifs

(1) acide nitrique HNO₃ 65%.

(2) 1M acide nitrique.

Dissolvez 9.694 g (6.92 ml) d'acide nitrique 65% dans l'eau désionisée de 100 ml.

(3) 1000 Cl du mg/l - solution de réserve.

Dissolvez 2.096 g de cristaux KCl dans 1000 ml d'eau désionisée.

(4) 40 Cl du mg/l - solution standard.

Diluez 4 ml de 1000 Cl du mg/l – réserve solution à 100 ml avec eau désionisée.

Toujours utilisez des produits chimiques du niveau du réactif pour préparation du réactif.

Appareil

- MDE150 Polarographic Position

- POL150 Polarographic Analyseur

Électrodes

- TR020 Référence Électrode crise avec EGM/AL010 = électrode au calomel saturé
- TM010 Platine Électrode
- MDE/CAP μ Capillaire de 70 m = électrode de mercure

Paramètres fondamentaux

° Stand MDE150:

- Pression de l'azote 0.5 barre

° Sequence:

- ASV/CSV

° paramètres Cellulaires:

- Électrode HMDE
- Nombre de goutte : 3
- Provocateur 400 tr/min
- Temps du nettoyage 20 s
- Temps de l'électrolyse 25 s
- Attendre après un temps de 15 s
- Hg font tomber le temps de l'augmentation 0.7 s

Paramètres de signal :

- Technique DPP
- E entrant 480 mV ,E sortant 280 mV
- Durée du pas 0.1 s
- Amplitude du pas 1 mV
- Durée de la Pulsation 4mn
- Amplitude de la Pulsation -50 mV

° gamme Courante:

- 10 nA minimums
- Maximum 10 μ A

° Élément identification:

- Chlorure: 420 mV

Procédure

La courbe d'étalonnage par addition :la technique est la meilleure méthode pour calcul du résultat.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Ajouter 10 ml d'eau désionisée à la cellule.

Ajouter 1 ml de 1M HNO₃.

- En premier standard: ajoutez 10 μl de 40 Cl du mg/l - solution standard (4).

Appliquer la procédure d'analyse.

- Deuxième standard: ajoutez 10 μl de 40 Cl du mg/l - solution standard (4).

Appliquer la procédure d'analyse.

- Troisième standard: ajoutez 10 μl de 40 Cl du mg/l - solution standard (4).

Appliquer la procédure d'analyse.

Utiliser la courbe d'étalonnage pour obtenir le résultat.

RESULTAT pour Cl^-

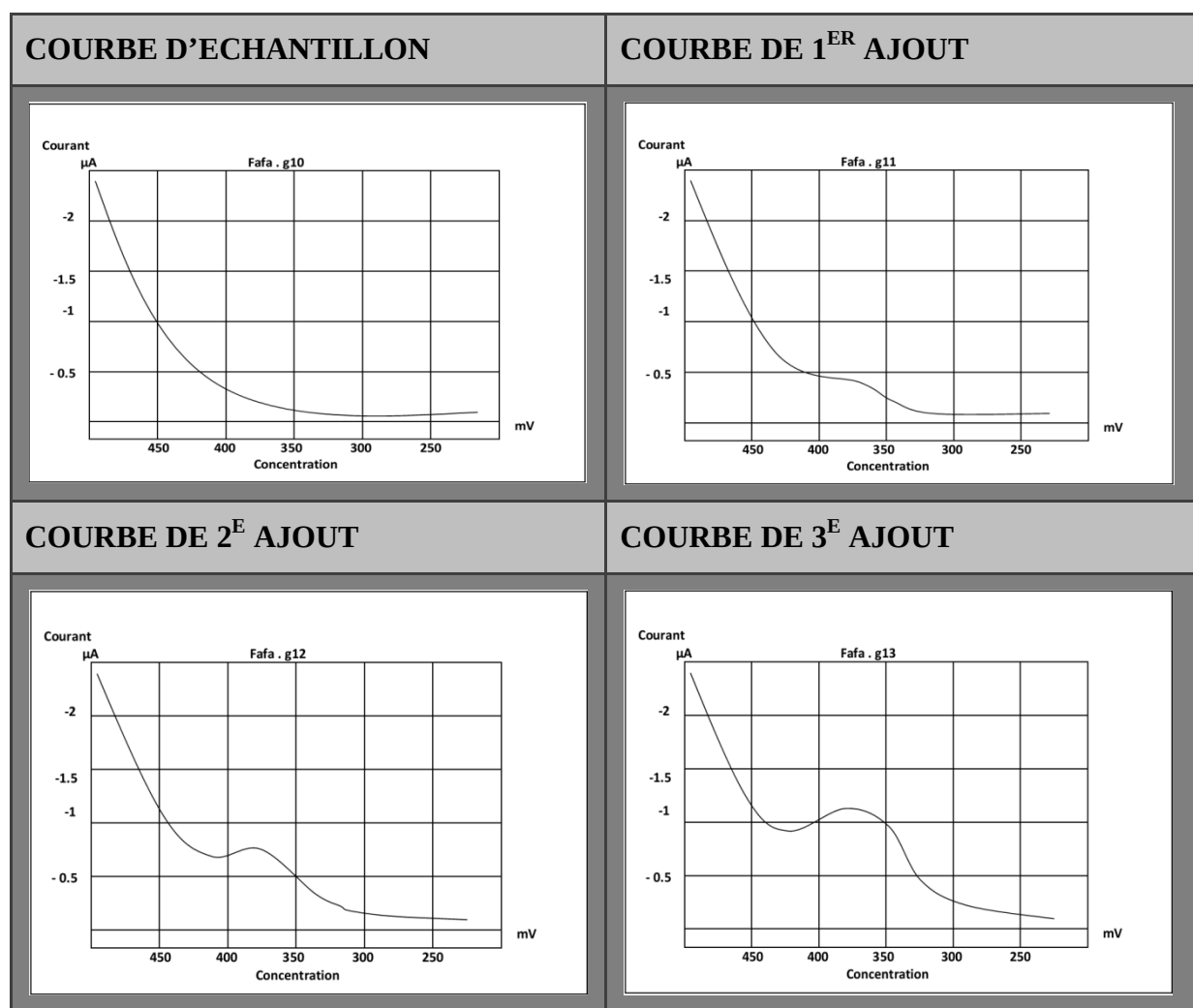


Figure 9 : courbe de l'échantillon et des ajouts pour le Chlorure

TOUTES LES COURBES

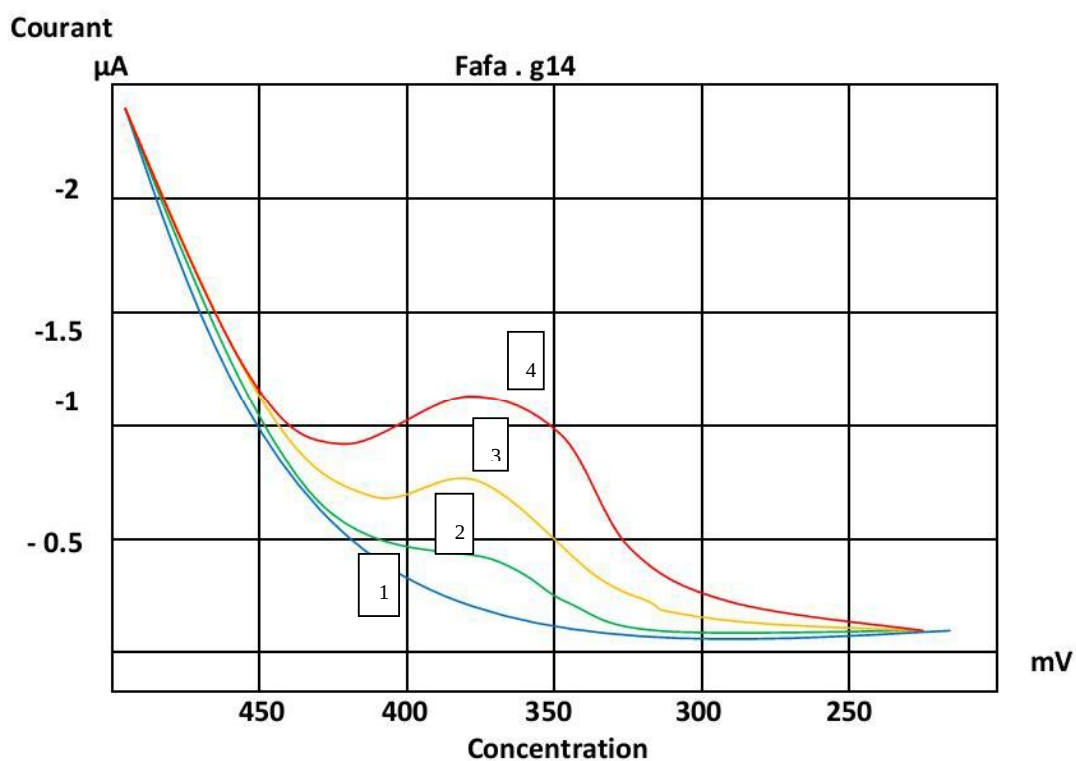


Figure 10 : représentation de toutes les courbes

	1 ^{ER} AJOUT	2 ^E AJOUT	3 ^E AJOUT	ECHANTILLON
Date	04/04/14	04/04/14	04/04/14	04/04/14
Nombre de point	325	325	326	325
Technique d'acquisition	Voltamétrie à signaux carrés	Voltamétrie à signaux carrés	Voltamétrie à signaux carrés	Voltamétrie à signaux carrés
Potentiel initial	480 mV	480 mV	480 mV	480 mV
Potentiel final	280 mV	280 mV	280 mV	280 mV
Amplitude d'échelon	1 mV	1 mV	1 mV	1 mV
Amplitude d'impulsion	-50 mV	-50 mV	-50 mV	-50 mV
Durée d'échelon	0.7s	0.7s	0.7s	0.7s

Tableau 21 : donnée des paramètres pour le Chlorure

	N° pic	Espèce	E. Déclaré	E. Trouvé	Courant
1 ^{ER} AJOUT	2	Cl	480 mV	422 mV	0.49 μ A
2 ^E AJOUT	3	Cl	480 mV	421 mV	0.78 μ A
3 ^E AJOUT	4	Cl	480 mV	419 mV	1.2 μ A
ECHANTILLON	1	Cl	480 mV	419 mV	0.45 μ A

Tableau 22 : résultat des paramètres pour le Chlorure

ETALONNAGE :

COURBE ETALON

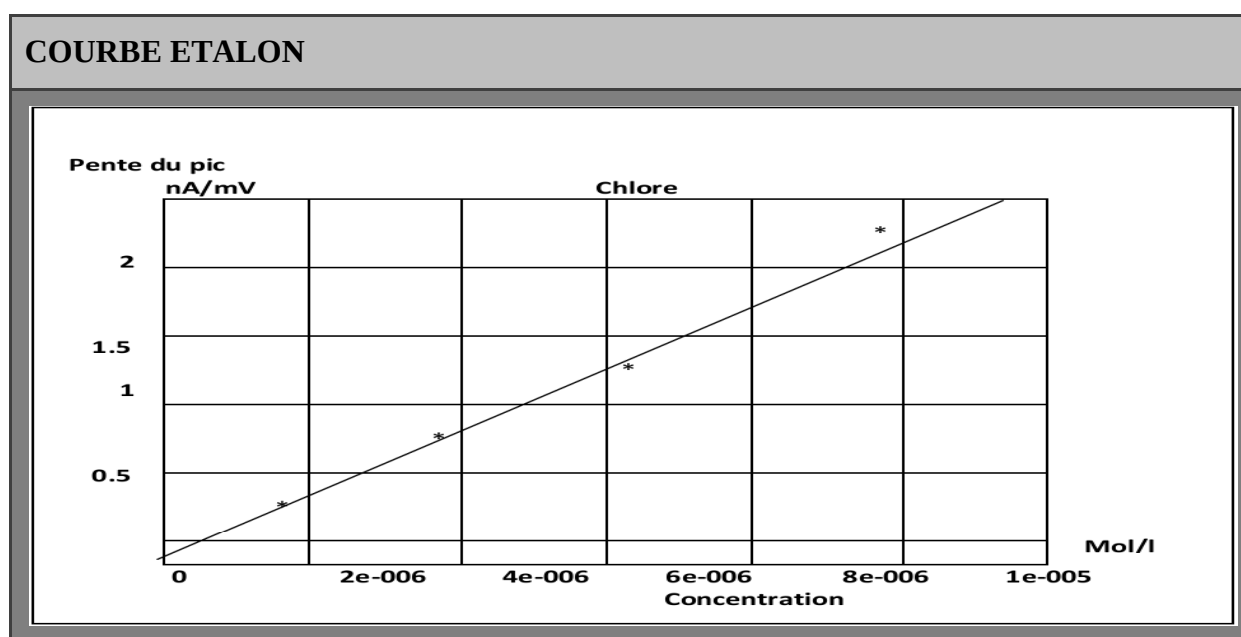


Figure 11 : courbe étalon pour le Chlorure

Méthode de calculs	Méthode des ajouts dosés
Nombre d'ajouts	3
Courbe échantillon	Fafa.g10
Courbe ajout n° 1	Fafa.g11
Courbe ajout n° 2	Fafa.g12
Courbe ajout n° 3	Fafa.g13
Quantité échantillon	10 ml
Volume d'ajout	10 μ l
Sodium	1mg/l

Volume après dilution	10 ml
Prise d'essai	10 ml
Electrolyte support	0.6 ml
Unité des résultats	mg/l

Mode	Routine
Data et heure	04/04/14 08 :48 :30
Type de l'équation	$Y = A \cdot X + B$
Coefficient A	1.932e-001 nA/mV/mg/l
Coef.cor.linéaire	0.987

	Courbe	Concentration
1^{ER} AJOUT	fafa.g11	1.976e+001 mg/l
2^E AJOUT	fafa.g12	2.001e+001 mg/l
3^E AJOUT	fafa.g13	2.096e+001 mg/l
ECHANTILLON	fafa.g10	1.871e+002 mg/l

Tableau 23 : résultat des concentrations pour la Chlorure

V-2-ANALYSE DU SODIUM :

Les ions du sodium sont déterminés par Polarographie. Une électrode de la Goutte du mercure pendant est utilisée dans combinaison avec une mesure de la pulsation différentielle.

Le mercure de l'électrolyse est réduit et les ions produits immédiatement réagissent avec l'ion sodium dans la solution cellulaire pour former un insoluble. La détermination est exécutée alors par la possibilité de parcourir dans la direction anodique. L'analyse est exécutée en ajoutant l'acide nitrique.

Une petite quantité de sodium contenant la référence de l'électrode à la solution rassasiante peut avoir une fuite dans la solution cellulaire qui mène aux variations pour la détermination du sodium.

Pour remédier à ceci, placez la référence électrode dans un EGM/AL010 tube de pont qui contient

un 0.1M solution de l'acide nitrique. Le pont isolat le sodium-contenant électrode en maintenant la conductivité électrique.

La méthode pour la détermination de Na^+ abris des ions la gamme: 250 $\mu\text{g/l}$ - 1000 g/l ,

Les échantillons aqueux qui contiennent les matières organiques et/ou particules dont la suspension devrait être minéralisée et filtré avant analyse.

Réactifs

(1) acide nitrique HNO_3 65%.

(2) 1M acide nitrique.

Dissoudre 9.694 g (6.92 ml) de nitrique acide 65% dans eau désionisée de 100 ml.

(3) 1000 Cl du mg/l - solution de réserve.

Dissoudre 2.096 g de cristaux KCl dans 1000 ml d'eau désionisée.

(4) 40 Cl du mg/l - solution standard.

Diluer 4 ml de 1000 Cl du mg/l – réserve solution à 100 ml avec eau désionisé.

Toujours utilisez des produits chimiques du niveau du réactif pour la préparation du réactif.

Appareil

- MDE150 Polarographic Position

- POL150 Polarographic Analyseur

Électrodes

- TR020 Référence Électrode crise avec EGM/AL010 = électrode au calomel saturé

- TM010 Platine Électrode

- MDE/CAP $\mu\text{Capillaire}$ de 70 m = électrode de mercure

Paramètres fondamentaux

° Stand MDE150:

- Pression de l'azote 0.5 barre

° Sequence:

- ASV/CSV

° paramètres Cellulaires:

- Électrode HMDE

- Goutte Nombre = 3

- Provocateur 400 tr/min

- Temps du nettoyage 20 s

- Temps de l'électrolyse 25 s

- Attendre après un temps de 15 s

- Hg font tomber le temps de l'augmentation 0.7 s

Paramètres de signal :

- Technique DPP

- E entrant -3 V ,E sortant -2 V

- Durée du pas 0.1 s

- Amplitude du pas 1 mV

- Durée de la Pulsation 4mn

- Amplitude de la Pulsation -50 mV

° gamme Courante:

- 10 nA minimums

- Maximum 10 μ A

° Élément identification:

- Sodium: -2700 mV

Procédure

La courbe d'étalonnage par addition :la technique est la meilleure méthode pour calcul du résultat.

COURBE D'ÉTALONNAGE

Ajouter 10 ml d'eau désionisée à la cellule.

Ajouter 1 ml de 1M HNO₃.

- En premier standard: ajouter 10 μ l de 40 Na du mg/l - solution standard (4).

Appliquer la procédure d'analyse.

- Deuxième standard: ajouter 10 μ l de 40 Na du mg/l - solution standard (4).

Appliquer la procédure d'analyse.

- Troisième standard: ajouter 10 μ l de 40 Na du mg/l - solution standard (4).

Appliquer la procédure d'analyse.

Utiliser la courbe d'étalonnage pour obtenir le résultat.

RESULTAT pour Na⁺

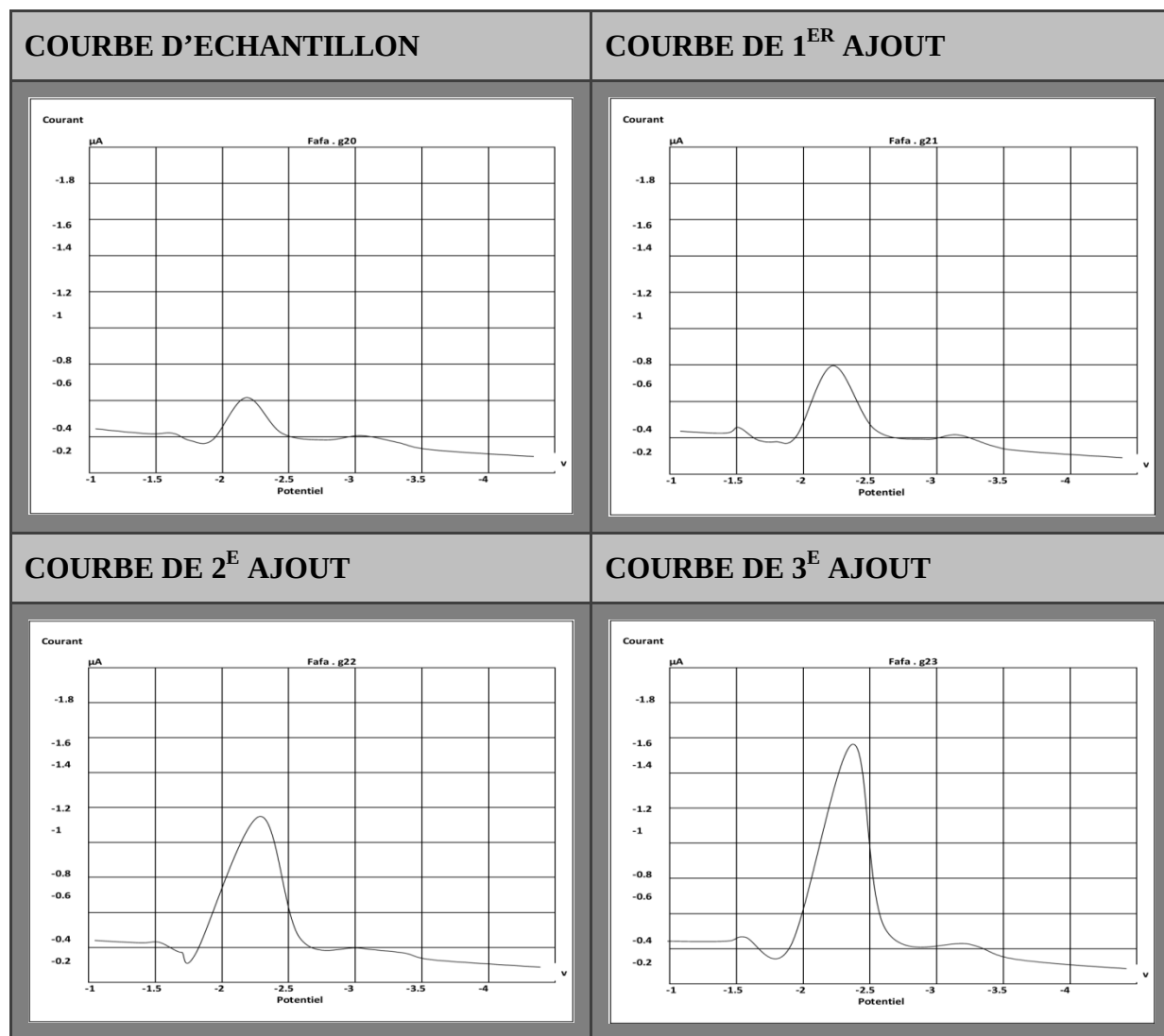


Figure 12 : courbe de l'échantillon et des ajouts pour le Sodium

TOUTES LES COURBES

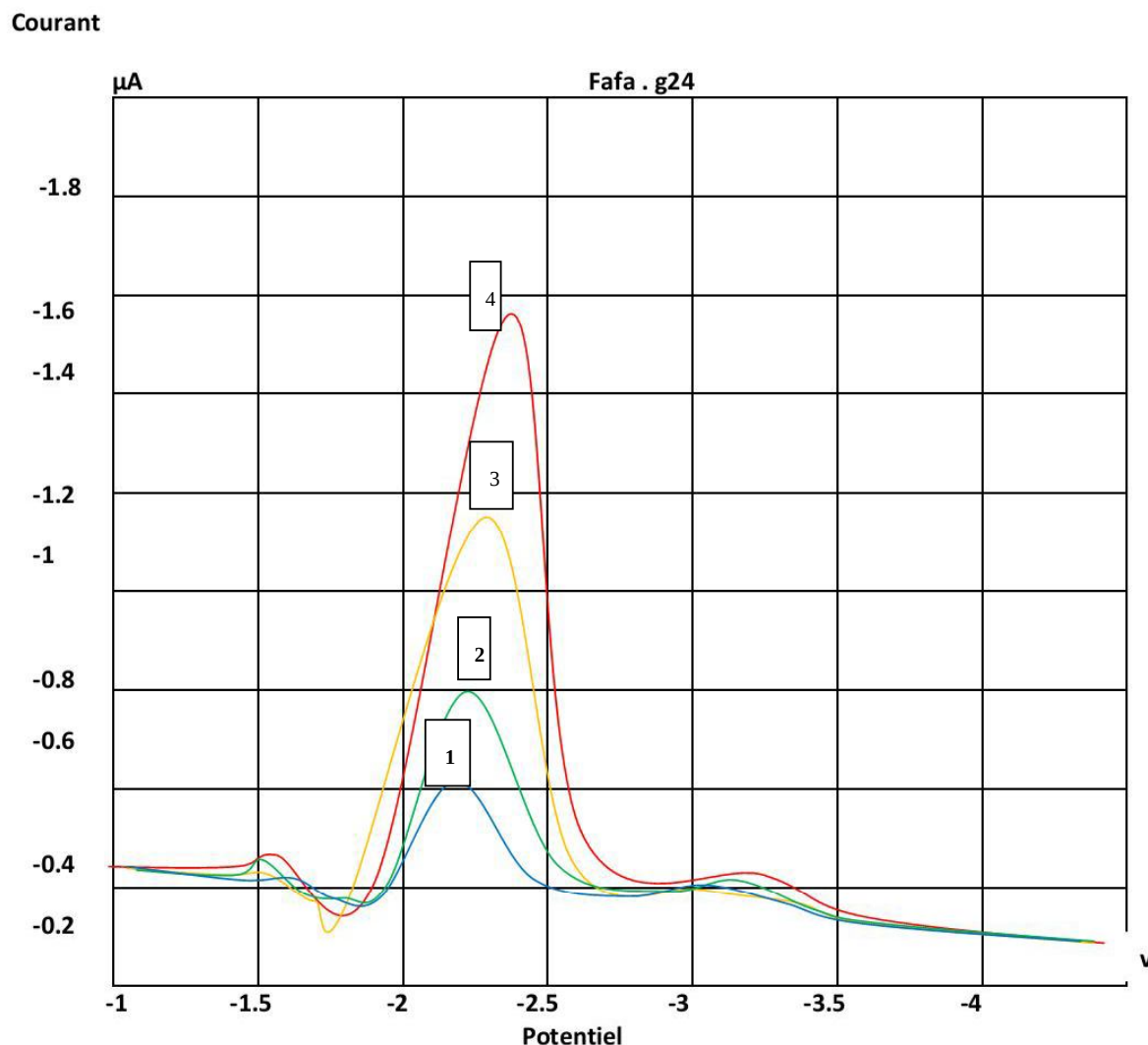


Figure 13 : représentation de toutes les courbes

	1 ^{ER} AJOUT	2 ^E AJOUT	3 ^E AJOUT	ECHANTILLON
Date	19/04/14	19/04/14	19/04/14	19/04/14
Nombre de point	850	850	850	850
Technique d'acquisition	Voltamétrie à signaux carrés	Voltamétrie à signaux carrés	Voltamétrie à signaux carrés	Voltamétrie à signaux carrés
Potentiel initial	-3000 mV	-3000 mV	-3000 mV	-3000 mV
Potentiel final	-2000 mV	-2000 mV	-2000 mV	-2000 mV

Amplitude d'échelon	1 mV	1 mV	1 mV	1 mV
Amplitude d'impulsion	-50 mV	-50 mV	-50 mV	-50 mV
Durée d'échelon	0.7s	0.7s	0.7s	0.7s

Tableau 24 : donnée des paramètres pour le Sodium

	N° de pic	Espèce	E. Déclaré	E. Trouvé	Courant
1 ^{ER} AJOUT	2	Na	-3000 mV	-2700 mV	0.78 μ A
2 ^E AJOUT	3	Na	-3000 mV	-2700 mV	1.1 μ A
3 ^E AJOUT	4	Na	-3000 mV	-2700 mV	1.81 μ A
ECHANTILLON	1	Na	-3000 mV	-2698 mV	0.22 μ A

Tableau 25 : résultat des paramètres pour le Sodium

ETALONNAGE :

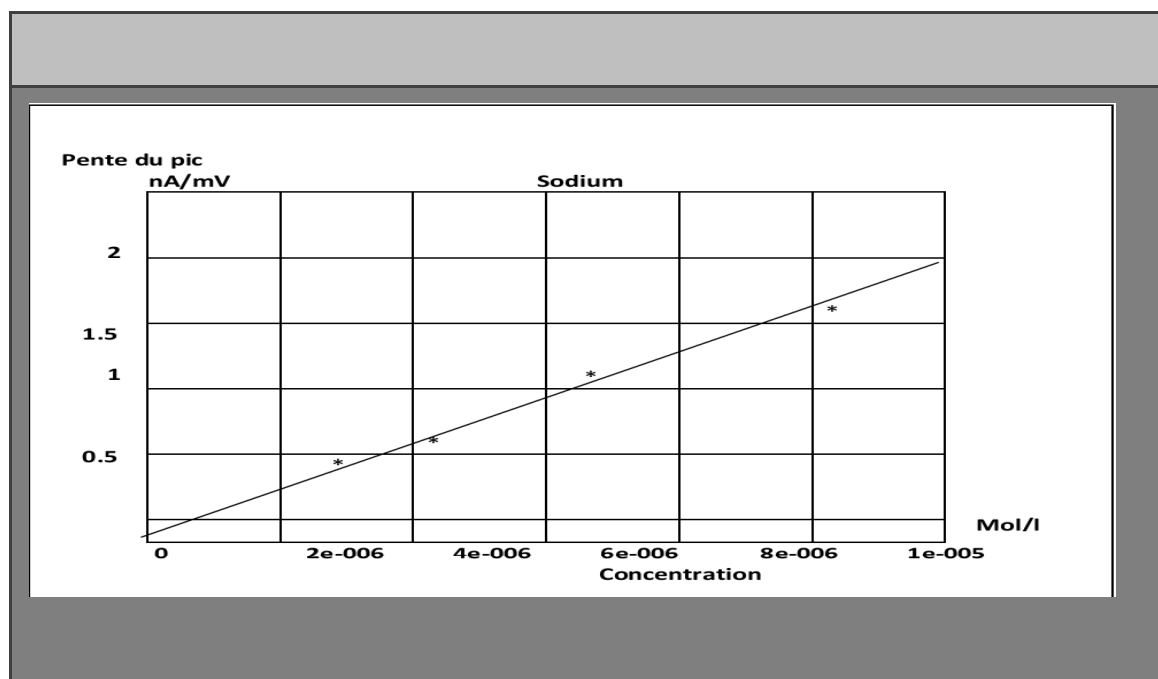


Figure 14 : courbe d'étalonnage pour le Sodium

Méthode de calculs	Méthode des ajouts dosés
Nombre d'ajouts	3
Courbe échantillon	Fafa.g20
Courbe ajout n° 1	Fafa.g21
Courbe ajout n° 2	Fafa.g22
Courbe ajout n° 3	Fafa.g23
Quantité échantillon	10 ml
Volume d'ajout	10 µl
Sodium	1mg/l
Volume après dilution	10 ml
Prise d'essai	10 ml
Electrolyte support	0.6 ml
Unité des résultats	µg/l
Mode	Routine
Data et heure	19/04/14 09 :32 :20
Type de l'équation	$Y = A \cdot X + B$
Coefficient A	1.921e-001 nA/mV/mg/l
Coef.cor.linéaire	0.998

	Courbe	Concentration
1 ^{ER} AJOUT	fafa.g21	1.102e+001 mg/l
2 ^E AJOUT	fafa.g22	1.223e+001 mg/l
3 ^E AJOUT	fafa.g23	1.302e+001 mg/l
ECHANTILLON	fafa.g20	1.231e+001 mg/l

Tableau 26 : résultat des concentrations pour le Sodium

VI-OBSERVATION :

-Après chaque addition de la solution étalon, l'ampérage du pic augmente exponentiellement mais le voltage varie très peu.

-Le potentiel caractéristique de l'espèce trouvée ($E = 419 \text{ mV}$ pour Cl^- et $E = -2698 \text{ mV}$ pour Na^+) n'est pas vraiment conforme à celui donné dans le tableau des potentiels standard ($E = 420 \text{ mV}$ pour Cl^- et $E = -2700 \text{ mV}$ pour Na^+).

-Les concentrations ne sont pas très conformes :

- Na^+ trouvé = 1.23 mg/l et Na^+ référence = 1.37 mg/l ,

- Cl^- trouvé = 1.87 mg/l et Cl^- référence = 2.12 mg/l .

Calcul de la sensibilité :

$$\text{Sensibilité} = \frac{\text{Quantité trouvée}}{\text{Quantité de référence}} * 100$$

Pour le Sodium :

$$\text{Sensibilité} = \frac{1.23}{1.37} * 100 = 89.78\%$$

Pour le Chlorure :

$$\text{Sensibilité} = \frac{1.87}{2.12} * 100 = 88.20\%$$

VII-INTERPRÉTATION :

Pour le Sodium, on a une sensibilité de 89.78% qui dépasse le seuil de 75%, ce qui veut dire que le polarographe est très efficace pour les cations de même pour les anions, vu les résultats de la sensibilité, on retrouve le Chlorure à 88.20%.

VIII-CONCLUSION :

Cette étude a été faite sur certaines espèces ioniques présentes dans l'EAU VIVE avec les électrodes Pt et Hg. Pour les électrodes solides le domaine électrochimique est plus large que celui de l'électrode du mercure dans l'eau mais il existe un inconvénient qui est l'adsorption sur les électrodes.

Les comportements électrochimiques de l'ion Sodium et l'ion Chlorure montrent qu'il est facile de l'oxyder ou de le réduire et qu'ils ne forment pas de complexe mais forment un amalgame avec le mercure.

Dans le cas de l'EAU VIVE, les comportements électrochimiques sont compliqués et la technique polarographique a permis de prouver que la quantité de Na^+ et Cl^- sont acceptables si on tient compte de toutes les erreurs. Bref, la technique polarographique est très sensible vers une concentration de l'ordre de 10^{-5} et surtout pour les cations. Il est très efficace pour la caractérisation des métaux sous forme de trace.

TABLEAU RESUMANT LES RESULTATS :

	EAU VIVE	Chromatographie ionique	Polarographie
Na^+ (mg/l)	1.37	1.20 ± 0.05	1.231 ± 0.001
Cl^- (mg/l)	2.12	1.985 ± 0.05	1.871 ± 0.002
Sensibilité pour Na^+		87.59%	89.78%
Sensibilité pour Cl^-		93.39%	88.20%

3ePARTIE : ETUDE COMPARATIVE

I-ETUDES TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES :

	CHROMATOGRAPHIE IONIQUE	POLAROGRAPHIE
Solvant utilisé	Eau distillée	Eau déionisée
Séparateur des ions	colonne	Electrode de mercure, de platine et une électrode au calomel saturé
Lavage	Eau distillée	Alcool 90°
Type de détecteurs	-spectrométrie UV-visible -Conductimétrique -Electrochimique	-Electrochimique
Mode de calcul	Par étalonnage interne	Par étalonnage interne
Temps d'analyse	Environ 2heure	Environ 30mn
Sensibilité	Sodium = 87.59% Chlorure = 93.39%	Sodium = 89.78% Chlorure = 88.20%
Efficacité	Efficace pour les anions	Efficace pour les cations
Limite	Limité vers une faible concentration	Limité vers une faible concentration
Enregistreur	UC équipé d'un logiciel (Chromatography Handting System)	UC équipé d'un logiciel (TraceMaster5 - Version X9813-2.04 – N°904v204n013, Copyright® Radiometer Analytical S.A
Avantage	Beaucoup d'ions différents détectables. Simplicité, Fiabilité.	Faible quantité d'échantillon, seuil de détection bas

Inconvénient	Nombre limité d'ions détectables avec une configuration.	Fragilité des micro-électrodes, électrode adaptée à l'ion cherché
Résultat obtenu	satisfaisant	satisfaisant

Tableau 27 : comparaison technique et scientifique de deux appareils

II-ETUDE ECONOMIQUE :

Pour la chromatographie ionique, la préparation des solutions étalons sont faisables et coute moins cher par contre, pour la polarographie, elles sont certifiées et traçables aux étalons nationaux.

Les deux appareils sont tout deux très chers.

III-ETUDE ENVIRONNEMENTALE ET SANTE:

CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Elle ne présente aucun risque sur l'environnement et la santé

POLAROGRAPHIE

L'utilisation du mercure est très dangereuse sur la santé :

Le mercure est un composé que l'on peut trouver naturellement dans la nature, on peut le trouver sous forme métallique, sous forme de sels ou dans des composés organiques. Le mercure métallique est utilisé dans beaucoup de produits ménagers, tels que les baromètres, les thermomètres, ampoules des lampes fluorescentes. Le mercure de ces appareils est piégé et ne pose en général pas de problèmes de santé. Cependant lorsqu'un thermomètre se casse on est exposé pendant une courte période à un niveau relativement haut de mercure, et ce par inhalation car il se vaporise. Ceci peut provoquer certains problèmes tels que des dommages au cerveau, aux nerfs et aux reins, une irritation des poumons, des yeux, une éruption cutanée, des vomissements et des diarrhées. Le mercure n'est pas naturellement présent dans les aliments, mais le mercure peut se retrouver dans les aliments, étant donné qu'il peut se diffuser dans la chaîne alimentaire grâce à des organismes plus petits qui sont mangés par l'homme, par exemple les poissons. En général les concentrations en mercure dans les poissons dépassent largement les

concentrations de l'eau dans laquelle ils vivent. Les produits d'élevage de bétail peuvent aussi contenir des quantités importantes de mercure. Le mercure n'est pas communément trouvé dans les produits des plantes, mais il peut pénétrer dans le corps par l'intermédiaire de légumes ou d'autres cultures, quand on utilise des produits contenant du mercure dans l'agriculture.

Le mercure a un certain nombre d'effets sur l'homme, voici les principaux:

- Perturbation du système nerveux
 - Fonctions cérébrales endommagées
 - ADN et chromosomes endommagés
 - Réactions allergiques, éruption cutanée, fatigue et maux de tête
 - Influence négative sur la reproduction, telle que sperme endommagé, fausse couche
- l'endommagement des fonctions cérébrales peut avoir pour conséquence une dégradation des facultés d'apprentissage, des changements de personnalités, des tremblements, une modification de la vision, la surdité, une incoordination des muscles et des pertes de mémoires.

Effets du mercure sur l'environnement :

Le mercure est un métal présent naturellement dans l'environnement. Il pénètre dans l'environnement lors de la rupture naturelle des minéraux dans les roches et le sol exposé au vent et à l'eau. La dispersion de mercure provenant de sources naturelles est restée à peu près la même au cours des ans. Pourtant la concentration en mercure dans l'environnement ne cesse d'augmenter, ceci est à attribuer à l'activité humaine. La plupart du mercure rejeté par les activités humaines est rejeté dans l'air, lors de la combustion de combustibles fossiles, de l'exploitation minière, la fonderie, et la combustion des déchets solides. Certaines activités rejettent du mercure directement dans le sol ou dans l'eau, par exemple l'application de fertilisants agricoles et les rejets d'eaux usées industrielles. Tout le mercure rejeté dans l'environnement finit finalement dans les sols ou les eaux de surface. Le mercure du sol peut s'accumuler dans les champignons. Les eaux de surface acides peuvent contenir une quantité significative de mercure. Lorsque le pH est entre 5 et 7 les concentrations en mercure de l'eau augmentent car on mobilise le mercure du sol. Une fois que le mercure a atteint les eaux de surface ou les sols, les micro-organismes peuvent le transformer en méthyl de mercure, une substance qui peut être absorbée rapidement par la plupart des organismes et dont on sait qu'elle cause des dommages aux nerfs. Les poissons sont des organismes qui absorbent des quantités importantes de méthyle de mercure des eaux de surfaces tous les jours. Par conséquent le méthyl de mercure peut s'accumuler dans les poissons et les chaînes alimentaires auxquelles ils appartiennent.

Les effets du mercure sur les animaux sont des problèmes aux reins, une perturbation de l'estomac, des problèmes aux intestins, des échecs de reproductions ou une altération de l'ADN.T

CONCLUSION GENERALE

La chromatographie ionique est une méthode simple aussi bien qualitative que quantitative. En effet, chaque ion ayant un temps de rétention unique, il est facile de détecter la présence, même d'ions dans un échantillon. Elle permet donc aussi, avec la préparation au préalable d'une courbe calibration, de quantifier précisément ces ions. On aura pu mettre en évidence les avantages de cette technique récente qui a connu un important développement, concrétisé par les importantes listes d'anions et de cations détectables à l'aide de ces méthodes. On peut noter enfin que les systèmes commerciaux s'avèrent très fiables et très simples d'utilisation. Néanmoins, il faut quand même noter les deux inconvénients majeurs de cette technique:

- Avec une configuration ionique donnée, on ne dose qu'un nombre limité de composés ioniques

- Il faut faire attention à l'échantillon que l'on injecte. En effet, il est préférable de le diluer de manière importante car la saturation de la colonne impose de nombreux rinçages pour libérer les sites actifs (ceci diminue notablement la durée de vie de la colonne). Mais d'un autre côté, une dilution trop importante peut alors «masquer» la présence d'un ion minoritaire quelconque dans une matrice d'ions fortement concentrés. Ces deux points faibles (configuration spécifique à un nombre donné d'espèces, concentrations assez proches) nous amène à parler d'une technique encore plus récente et qui peut permettre de résoudre ces deux problèmes. En effet, toutes les espèces ioniques sont détectées (anions et cations) par inversion du champ électrostatique et comme il n'y a pas de mécanisme chimique (c'est un capillaire inerte), on évite ainsi tout problème de saturation ou d'encrassement. Alors, la chromatographie ionique reste la méthode de référence en matière de dosage des espèces ioniques.

Parmi les nombreuses méthodes physico-chimiques à la disposition de l'analyse, la polarographie occupe une place particulière car ses applications peuvent être extrêmement variées, aussi bien dans le domaine de l'analyse minérale que dans celui de l'analyse organique. La polarographie est donc particulièrement adaptée à la détermination quantitative des traces et ses applications sont nombreuses: contrôle du degré de pollution des eaux, contrôle de la qualité des produits finis ou des matières premières dans l'industrie, détermination quantitative de certains constituants d'alliages dans le domaine de la métallurgie, analyses toxicologique.

En effet, la chromatographie ionique et la polarographie sont toutes les deux des techniques d'analyse très efficaces vue les résultats obtenus lors de la caractérisation de l'ion Chlorure et l'ion Sodium dans l'EAU VIVE, compte tenu des erreurs lors de l'analyse, on a eu encore des résultats satisfaisants. Ces deux techniques présentent aussi des avantages comme la sélectivité, mais l'inconvénient c'est qu'elles sont coûteuses. Alors, vue leur sensibilité, leur impact sur la santé et sur l'environnement, il est préférable d'utiliser la Chromatographie ionique.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

1. G.V. Iyengar. Reference values for the concentrations of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, I, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se and Zn in selected human tissue and body fluids. Biol Trace Element Res., 12(1987)263-295.
2. R. K. Mahajan et al. Stripping Voltammetric Determination Of Zinc, Cadmium, Lead and Copper in Blood Samples of Children Aged between 3 Months and 6 years. Publish Quarterly Mangalore., 4(2005)1-8.
3. JAFFREZIC N., S.E., MARTELET C., COSNIER S., LABBE P., PIJOLAT C., Les Capteurs Chimiques. 1998.
4. C. Sablayrolles et al. Development and validation of methods for the trace determination of phthalates in sludge and vegetables. J. Chromatography A., 1072(2005)233-242.
5. M. Feinberg. Validation interne des méthodes d'analyse. Techniques de l'ingénieur, Paris, France., P224(1995)1-23.
6. F. Bedioui. Voltampérométrie sur électrode solide: Introduction. Éditions Techniques de l'Ingénieur., P 2125(1999)1-4.
7. ANALYSE CHIMIQUE ET CARACTÉRISATION. VOL P1, P2, P3, P4, ISTR, Techniques de l'ingénieur, Analyse et Caractérisation 0245.9639
8. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE ET SUPERCRITIQUE. Rosset, M. Caude et A. Jardy, 1991, Masson 2.225.82308.1
9. MÉTHODES CHROMATOGRAPHIQUES COUPLÉES À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE J de Graeve, F. Berthou, M. Prost, 1986, Masson 2.225.80627.6
10. Morf, W.E., The principles of ion-selective electrodes and membranes transport. New York: Elsevier scientific publishing company, 1981. 2.
11. Olivier VITTORI - Méthode électrochimique : Polarographie. Technique de l'ingénieur Paris - 1996
13. Mernard TREMILLON - Electrochimie analytique et réactions en solution TOME 1 – 1993

14. G. CHARLOT. Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions. Masson (7e édition) 1993
15. Morinaga, Kenichi; Miyaji, Kiyoshi - Influence of a small amount of water on the polarographic reduction of nickel (II) perchlorate in acetonitrile. Nippon Kagaku Kaishi Japon : 1977
16. PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS, 5TH ED. D.A. Skoog, F.J. Holler et T.A. Nieman, 1998, Saunders College Publi 0.03.002078.6

REFERENCE WEBOGRAPHIQUE

[www.fr.bordeaux-inp.fr/upload/Chromatographie ionique](http://www.fr.bordeaux-inp.fr/upload/Chromatographie_ionique)

[www.spin.mines-Stetienne.fr/sites/](http://www.spin.mines-stetienne.fr/sites/)

www.dionex.com/en-us/webdocs/88731

www.asso-etud.unige.ch/aecb/rapport

www.ensegid.wikipedia.org/wiki/Chromatograph...

www.ensegid.wikipedia.org/wiki/Polarographie

www.technique-ingenieur.fr/base-do

www.ajir.insa-rouen.fr/./Polarographie.pdf

www.cnrtl.fr/définition/Polarographie

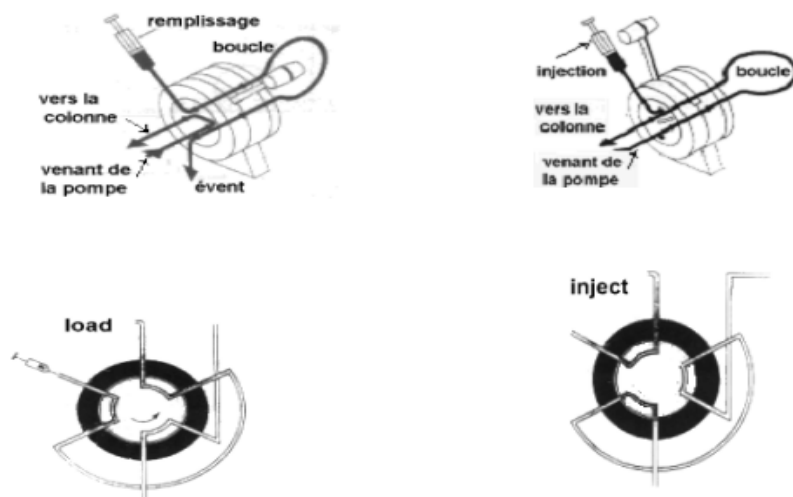
www.sciencedirect.com/science/artic..

www.metrohm.fr/Polarographie/accuei..

www.ensegid.wikipedia.org/wiki/Polarographie

ANNEXE

Annexe 1: Schéma d'une vanne rhéodyne



Annexe 2: mode d'emploi et mode de calcul pour l'analyse Chromatographique

Méthodologie

Deux étalons avec des concentrations connues en anions sont préparées et servent vérifier l'étalonnage de l'appareil.

anion	$C_{\text{étalon A}} [\text{mg/l}]$	$C_{\text{étalon B}} [\text{mg/l}]$
F^-	0.5 ± 0.02	2.5 ± 0.10
Cl^-	10 ± 0.05	50 ± 0.07
NO_2^-	0.5 ± 0.02	1 ± 0.04
Br^-	1.0 ± 0.02	2 ± 0.04
NO_3^-	2.0 ± 0.01	10 ± 0.05
PO_4^{3-}	3.0 ± 0.10	15 ± 0.51
SO_4^{2-}	10 ± 0.03	50 ± 0.11

TAB. 1 – Concentration des différents anions dans les deux solutions étalons

Puis la teneur en anions de 4 échantillons d'eau (Migros, Evian, Nappe de l'Arve et St Yorre) sont analysés grâce à la colonne de chromatographie et comparé aux valeurs labélées.

Caractéristiques de l'appareillage

L'appareil utilisé dans ce TP est de modèle Compact IC 761 Metrohm., le module du supprimeur chimique est de composition : $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ et l'eau distillée. La colonne de séparation pour anions est de type : METROSEP A SUPP 5 (L = 150 mm, DI = 4 mm et diamètre des particules $5 \mu\text{m}$) avec une phase stationnaire constituée de particules d'alcool polyvinyle comportant à leur surface des groupes ammonium quaternaires. On trouve aussi une boucle d'échantillon de $20 \mu\text{l}$ et la composition de l'éluant : $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{NaHCO}_3] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ avec un débit = 0.70 ml/min .

Clicours.COM

Résultats

Conductivité théorique du chlore dans l'étalon A

$$\begin{aligned}
 \Delta\chi_{\text{Cl}^-} &= \chi_{\text{Cl}^-} - \chi_E \\
 &= [\chi_{\text{Cl}^-} + \chi_{\text{H}^+} + \chi_{\text{HCO}_3^-}] - \chi_E \\
 &= [\lambda_{\text{Cl}^-}^0 C_{\text{Cl}^-} + [\lambda_{\text{H}^+}^0 (C_{\text{Cl}^-} + x) + \lambda_{\text{HCO}_3^-}^0 x] - \chi_E \\
 [\text{Cl}^-] &= d [\text{Cl}^-]^0 = 0.178 \times 2.5 \cdot 10^{-4} = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\
 K_a &= \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{x ([\text{Cl}^-] + x)}{C_0 - x} = 4.47 \cdot 10^{-7} \\
 x &= 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\
 \Delta\chi_{\text{Cl}^-} &= 13.89 \mu\text{S/cm}
 \end{aligned}$$

Expérimentalement la valeur de $10.00 \mu\text{S/cm}$ a été trouvée.

Remarque : La colonne n'était pas calibrée pour la détection des anions bromure et nitrites.

Solutions étalons

$$\begin{aligned}
 d &= \frac{V_{A0}}{V_R} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \\
 N &= 5.54 \left(\frac{t_R}{W_{1/2}} \right)^2 \\
 S_d &= \frac{\Delta\chi}{C_A}
 \end{aligned}$$

anion	t_R [s]	$W_{1/2}$ [s]	N	d	$\Delta\chi$ [$\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$]	C_0 [$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]	S_d [$\frac{\mu\text{S cm}^2}{\text{mol}}$]	λ^0 [$\frac{\text{S cm}^2}{\text{mol}}$]
F ⁻	220.2	9.39	3047	0.171	0.415	0.318	144.60	54
Cl ⁻	392.7	9.12	10272	0.177	10.005	9.032	222.74	76
NO ₂ ⁻	394.2	11.22	6838	0.144	0.260	0.500	166.68	72
Br ⁻	489.3	14.19	6587	0.113	0.600	2.000	211.51	78
NO ₃ ⁻	563.1	15.27	7534	0.105	0.755	2.146	206.91	71
PO ₄ ⁻	736.8	19.29	8082	0.083	0.190	1.633	132.42	33
SO ₄ ²⁻	886.2	20.85	10008	0.077	2.205	7.549	363.11	160

TAB. 2 – Les données provient de l'étalon A sauf pour Br⁻ où les valeurs viennent de l'étalon B2. Les concentrations de Br⁻ et NO₂⁻ sont les valeurs théoriques.

Il est observé que la sensibilité augmente de manière linéaire avec les conductivités limites des anions.

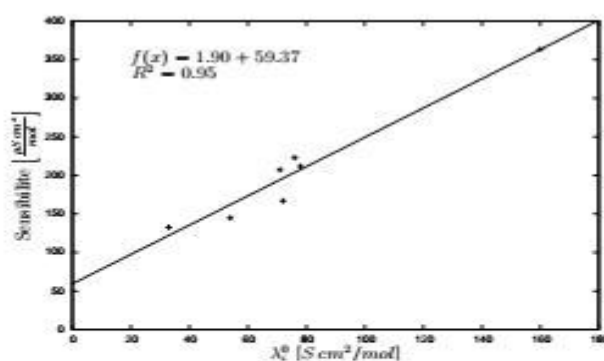


FIG. 1 – Linéarité de la sensibilité en fonction de la conductivité limite

anion	Etalon A			Etalon B		
	t_R [s]	χ [$\mu\text{S/cm}$]	C [mg/l]	t_R [s]	χ [$\mu\text{S/cm}$]	C [mg/l]
F^-	220.2	0.41	0.318	220.2	3.06	1.703
Cl^-	329.7	10.00	9.032	329.4	82.56	46.423
NO_2^-	394.2	0.26	0.500	392.4	0.59	1.000
Br^-	493.8	0.29	0.167	489.3	0.60	0.362
NO_3^-	563.1	0.76	2.146	556.8	3.91	9.622
PO_4^-	736.8	0.19	1.633	738.6	1.12	7.123
SO_4^{2-}	886.2	2.21	7.549	887.4	17.30	37.312

TAB. 3 – Résultats des solutions étalons. Les erreurs n'augmentent plus car la précision de la colonne de chromatographie est inconnue.

anion	Migros		St. Yorre		Nappe		Evian		C_{limites}
	C_{exp}	C_{label}	C_{exp}	C_{label}	C_{exp}	C_{label}	C_{exp}	C_{label}	
F^-	0.170	0.1	9.007	9.0	0.170	0.1	0.157	—	1.5
Cl^-	10.567	9.8	308.793	322.0	17.402	16.3	9.173	4.5	250
Br^-	—	—	—	—	—	—	0.227	—	—
NO_3^-	2.779	2.4	15.181	—	5.050	5.7	3.813	3.8	50
SO_4^{2-}	46.562	47.7	208.261	174.0	56.939	56.0	15.930	10.0	250

TAB. 4 – Résultats des échantillons en mg/l. Les erreurs n'augmentent plus car la précision de la colonne de chromatographie est inconnue.

L'eau « Migros » est l'eau de la cafétéria du bâtiment Science II et est en fait l'eau du lac de Genève et « Nappe » est l'eau de la nappe de l'Arve[2].

Discussion

La vérification de la calibration de l'appareil grâce aux étalons nous apprend dans un premier lieu que bien qu'il puisse identifier les ions nitrites, il ne peut pas du tout les quantifier. De même, la quantification des ions bromures est très mauvaise. Les concentrations des autres anions détectés sont éloignées des valeurs théoriques de l'étalon sauf pour les nitrates. De ce fait une vérification de la colonne avec un échantillon certifié s'est avérée nécessaire. Les résultats obtenus sont cohérents mais les concentrations des anions de ce dernier étaient très élevées à l'inverse de nos étalons. Ce qui veut dire que la colonne n'est pas très sensible aux faibles concentrations. Ceci nous fait douter des concentrations des solutions mères préparées mais il nous est impossible de les vérifier.

Conductivité éluant

Avant neutralisation

$$\chi_E = \lambda_{Na^+}^0 C_{Na^+} + \lambda_{CO_3^{2-}}^0 C_{CO_3^{2-}} + \lambda_{HCO_3^-}^0 C_{HCO_3^-} = 875 \mu S/cm$$

Après neutralisation

$$\begin{aligned} [Na^+] &= [H^+]_{tot} = [H]_{lib} + [H] = 7.4 \cdot 10^{-3} M \\ [H_2CO_3] &= [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = C_0 \\ [H_2CO_3] &\leftrightarrow [H^+] + [HCO_3^-] = 4.2 \cdot 10^{-3} M \\ [H^+] &= [HCO_3^-] = x \\ K_a &= \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} = \frac{x^2}{C_0 - x} = 4.47 \cdot 10^{-7} \\ x &= 4.31 \cdot 10^{-5} M \\ \chi_E &= \lambda_{H^+}^0 C_{H^+} + \lambda_{HCO_3^-}^0 C_{HCO_3^-} = 17.02 \mu S/cm \end{aligned}$$

La conductivité de l'éluant expérimentale est égale à $15.66 \mu S/cm$.

La réduction d'environ 50 fois de la conductivité de l'éluant après la neutralisation montre bien l'utilité du suppresseur chimique lors de la chromatographie. En effet, plus la conductivité de ce premier est faible et plus il sera facile de détecter une variation de la conductance et par la même occasion l'arrivée des anions au bout de la colonne. Néanmoins, l'utilisation du suppresseur comporte quand même un désavantage car il est alors impossible de mesurer la concentration en carbonates des solutions étudiées, ceux-ci ayant été transformés en espèce neutre et donc n'ayant pas de conductivité.

Annexe 3: liste des anions qu'on peut analyser par une chromatographie ionique

INORGANIQUES		ORGANIQUES	
Arséniate	Nitrite	Acétate	Formiate
Arsénite	Nitrure	Acides aminés	Fumarate
Bromate	Perchlorate	Acrylate	Glutamate
Bromure	Periodate	Adipate	Glycérol
Carbonate	Phosphate	Aldéhydes	Glycolate
Chlorate	Pyrophosphate	Alkyl-aryl-sulfates	Hexoses
Chlorite	Rhénate	Alkyl-phosphates	Isocitrate
Chlorure	Séléniate	Alkyl-Phosphonates	Lactate
Chromate	Sélénite	Alkyl-sulfates	Malate
Cyanure	Silice	Alkyl-sulfo-acétates	Maléate
Dithionate	Sulfate	Alkyl-sulfonates	Malonate
Dithiophosphate	Sulfite	Alpha-céto-glutarate	Mercaptans
Fluorure	Sulfure	Aryl-phosphates	Méthanol
Fluorophosphate	Tétrafluoroborate	Aryl-phosphonates	N-acétyl-hexosamises
Fluorosilicate	Tétrapolyposphate	Aryl-sulfates	N-acétyl-neuraminate
Hypochlorite	Tétrathionate	Aryl-sulfonates	Oligo-saccharides
Hypophosphite	Thiocyanate	Ascorbate	Oxalate
Lodate	Thiophosphate	Benzoate	Phénols
Lodure	Thiosulfate	Butyl-phosphates	Phtalate
Molybdate	Trimétaphosphate	Butyne-diol	Propionate
Nitrate	Tripolyphosphate	Butyrate	Pyrrolidone carboxylate
		Caproate	Pyruvate
		Caprylate	Quinate
		Céto-actanoate	Saccharine
		Chloro-acétates	Shikimate
		Chloro-phénols	Succinate
		Citrate	Tartrate
		Disfures	Valériate
		EDTA	Ethanol

Annexe 4 : liste des cations qu'on peut analyser par un chromatographie ionique

INORGANIQUES			ORGANIQUES	
Aluminium	Fer (II et III)	Plomb	Acétyl-choline	Ethanol-amines
Ammonium	Gallium	Potassium	Acides aminés	Ethylamines
Argent (cyanure)	Gadolinium	Rubidium	Alkyl-diamines	Isopropanolamines
Baryum	Holmium	Samarium	Alkyl-pyridiniums	Methylamines
Cadmium	Hydrazine	Sodium	Amino-guanidines	Methyl-hydrazine
Calcium	Lithium	Strontium	Amino-méthyl-propanol	Morpholine
Césium	Lutécium	Terbium	Benzalkoniums	N-Méthyl-pyrrolidine
Chrome (III, VI)	Magnésium	Uranium	Benzyltriméthylamine	Putrescine
Cobalt	Manganèse	Vanadium(IV, V)	Butylamines	Tétrabutylammonium
Cuivre	Mercure	Yttrium	Cadavérine	Tétraméthylammonium
Dysprosium	Nickel	Ytterbium	Choline	Tétraéthylammonium
Erbium	Or (I et III)	Zinc	Cyclohexylamine	Tétrapropylammonium
Etain (II et IV)	Palladium	Platine	Diméthylbutylamine	Urée

Annexe 5 : LISTE DE POTENTIELS STANDARD

La liste des potentiels standard, en volts, qui suit est relative à la tension obtenue avec l'électrode standard à hydrogène et est assemblée à partir de différents ouvrages 1,2,3,4,5,6,7,8.

Les valeurs sont obtenues sous ces conditions :

- température de 25 °C ;
- concentration effective à 1 mol/L pour chaque espèce aqueuse ou pour chaque espèce dans un amalgame de mercure ;
- pression partielle à 101,325 kPa (absolu) (1 atm ou 1,01325 bar) pour chaque réactif gazeux. Cette pression est utilisée, car la plupart des données disponibles l'utilisent au lieu de la plus moderne de 100 kPa ;
- activité chimique de chaque substance pure, sous forme solide ou liquide, ou pour l'eau (comme solvant).

Le tableau peut être trié alphabétiquement en cliquant sur le bouton de tri.

Légende :

- (s) : solide ;
- (l) : liquide ;
- (g) : gaz ;
- (aq) : aqueux (défaut pour toutes les espèces ayant une charge électrique) ;
- (Hg) : amalgame de mercure.

Demi-équation	E° (V/ESH)	Réf.	Demi-équation	E° (V/ESH)	Réf.
$N_{2(g)} + H^+ + e^- \rightleftharpoons NH_{3(aq)}$	-3,09	5	$Ac^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ac_{(s)}$	-2,20	
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li_{(s)}$	-3,0401	4	$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be_{(s)}$	-1,85	
$N_{2(g)} + 4H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_2OH_{(aq)} + 2OH^-$	-3,04	5	$U^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons U_{(s)}$	-1,66	6
$Cs^+ + e^- \rightleftharpoons Cs_{(s)}$	-3,026	4	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}$	-1,66	8
$Rb^+ + e^- \rightleftharpoons Rb_{(s)}$	-2,98	4	$Ti^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ti_{(s)}$	-1,63	8
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K_{(s)}$	-2,931	4	$ZrO_{2(s)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Zr_{(s)} + 2H_2O$	-1,553	4
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba_{(s)}$	-2,912	4	$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr_{(s)}$	-1,45	4
$La(OH)_{3(s)} + 3e^- \rightleftharpoons La_{(s)} + 3OH^-$	-2,90	4	$TiO_{(s)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ti_{(s)} + H_2O$	-1,31	
$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr_{(s)}$	-2,899	4	$Ti_2O_{3(s)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2TiO_{(s)} + H_2O$	-1,23	
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	-2,868	4	$Ti^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ti_{(s)}$	-1,21	
$Eu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Eu_{(s)}$	-2,812	4	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn_{(s)}$	-1,185	4
$Ra^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ra_{(s)}$	-2,8	4	$Te_{(s)} + 2e^- \rightleftharpoons Te^{2-}$	-1,143	2
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	-2,71	4,8	$V^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons V_{(s)}$	-1,13	2
$La^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons La_{(s)}$	-2,379	4	$Nb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Nb_{(s)}$	-1,099	
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	-2,372	4	$Sn_{(s)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons SnH_{4(g)}$	-1,07	
$ZrO(OH)_{2(s)} + H_2O + 4e^- \rightleftharpoons Zr_{(s)} + 4OH^-$	-2,36	4	$SiO_{2(s)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Si_{(s)} + 2H_2O$	-0,91	
$Al(OH)_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)} + 4OH^-$	-2,33		$B(OH)_{3(aq)} + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons B_{(s)} + 3H_2O$	-0,89	
$Al(OH)_{3(s)} + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)} + 3OH^-$	-2,31		$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Ti_{(s)} + H_2O$	-0,86	
$H_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2H^-$	-2,25		$Bi_{(s)} + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons BiH_3$	-0,8	
			$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^-$	-0,8277	4
			$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(Hg)}$	-0,7628	4

Demi-équation	E° (V/ESH)	Réf.	Demi-équation	E° (V/ESH)	Réf.
$\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(s)}$	-0,7618	4	$\text{In}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{In}_{(s)}$	-0,34	2
$\text{Ta}_2\text{O}_{5(s)} + 10 \text{H}^+ + 10 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Ta}_{(s)} + 5 \text{H}_2\text{O}$	-0,75		$\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}_{(s)}$	-0,34	2
$\text{Cr}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Cr}_{(s)}$	-0,74		$\text{Ge}_{(s)} + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{GeH}_{4(g)}$	-0,29	
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au}_{(s)} + 2 \text{CN}^-$	-0,60		$\text{Co}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Co}_{(s)}$	-0,28	4
$\text{Ta}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Ta}_{(s)}$	-0,6		$\text{H}_3\text{PO}_{4(aq)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,276	4
$\text{PbO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(s)} + 2 \text{OH}^-$	-0,58		$\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,26	8
$2 \text{TiO}_{2(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,56		$\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ni}_{(s)}$	-0,25	
$\text{Ga}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Ga}_{(s)}$	-0,53		$\text{As}_{(s)} + 3 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{AsH}_{3(g)}$	-0,23	2
$\text{U}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{U}^{3+}$	-0,52	6	$\text{MoO}_{2(s)} + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{Mo}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0,15	
$\text{H}_3\text{PO}_{2(aq)} + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{P}_{(\text{blanc})}^9 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0,508	4	$\text{Si}_{(s)} + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{SiH}_{4(g)}$	-0,14	
$\text{H}_3\text{PO}_{3(aq)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,499	4	$\text{Sn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}_{(s)}$	-0,13	
$\text{H}_3\text{PO}_{3(aq)} + 3 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{P}_{(\text{rouge})}^9 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0,454	4	$\text{O}_{2(g)} + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^\bullet_{(aq)}$	-0,13	
$\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(s)}$	-0,44	8	$\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(s)}$	-0,13	8
$2 \text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{HOOC-COOH}_{(aq)}$	-0,43		$\text{WO}_{2(s)} + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{W}_{(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-0,12	
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,42		$\text{P}_{(\text{rouge})} + 3 \text{H}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{PH}_{3(g)}$	-0,111	4
$\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cd}_{(s)}$	-0,40	8	$\text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{HCOOH}_{(aq)}$	-0,11	
$\text{GeO}_{2(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{GeO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,37		$\text{Se}_{(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}_{(g)}$	-0,11	
$\text{Cu}_2\text{O}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cu}_{(s)} + 2 \text{OH}^-$	-0,360	4	$\text{CO}_{2(g)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,11	
$\text{PbSO}_{4(s)} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(s)} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,3588	4	$\text{SnO}_{(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Sn}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,10	
$\text{PbSO}_{4(s)} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{Hg})} + \text{SO}_4^{2-}$	-0,3505	4	$\text{SnO}_{2(s)} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{SnO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	-0,09	
$\text{Eu}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$	-0,35	6	$\text{WO}_{3(aq)} + 6 \text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{W}_{(s)} + 3 \text{H}_2\text{O}$	-0,09	2

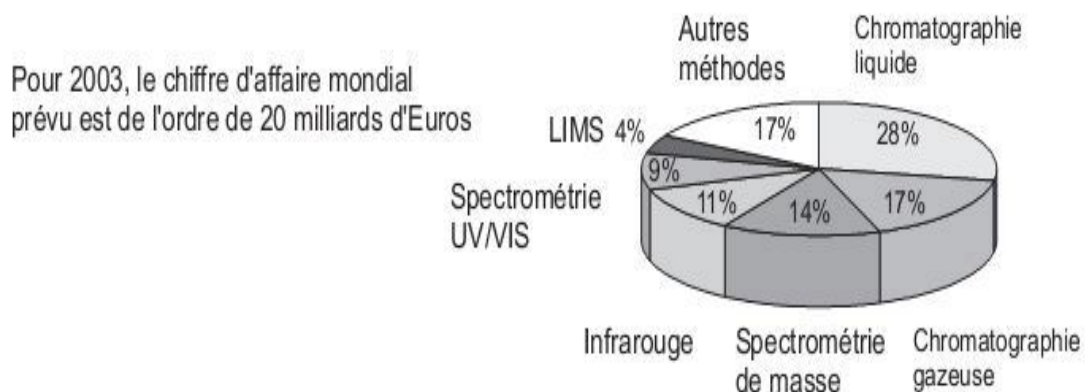
Demi-équation	E° (V/ESH)	Réf.	Demi-équation	E° (V/ESH)	Réf.
$P_{(\text{blanc})} + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons PH_{3(g)}$	-0,063	4	$Bi^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Bi^+$	+0,2	
$HCOOH_{(aq)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HCHO_{(aq)} + H_2O$	-0,03		$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb_{(s)} + H_2O$	+0,20	
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0,0000	$\equiv 0$	$H_3AsO_{3(aq)} + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons As_{(s)} + 3H_2O$	+0,24	
$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons S_2O_3^{2-}$	+0,08		$GeO_{(s)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Ge_{(s)} + H_2O$	+0,26	
$Fe_3O_{4(s)} + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons 3Fe_{(s)} + 4H_2O$	+0,085	7	$UO_2^+ + 4H^+ + e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$	+0,273	6
$N_{2(g)} + 2H_2O + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2NH_4OH_{(aq)}$	+0,092		$Re^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Re_{(s)}$	+0,300	
$HgO_{(s)} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Hg_{(l)} + 2OH^-$	+0,0977		$Bi^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Bi_{(s)}$	+0,32	
$Cu(NH_3)_4^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3$	+0,10	2	$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	+0,34	
$Ru(NH_3)_6^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ru(NH_3)_6^{2+}$	+0,10	6	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+0,340	2
$N_2H_{4(aq)} + 4H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2NH_4^+ + 4OH^-$	+0,11	5	$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,36	
$H_2MoO_{4(aq)} + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Mo_{(s)} + 4H_2O$	+0,11		$O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-_{(aq)}$	+0,40	8
$Ge^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Ge_{(s)}$	+0,12		$H_2MoO_4 + 6H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Mo^{3+} + 2H_2O$	+0,43	
$C_{(s)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons CH_{4(g)}$	+0,13	2	$Bi^+ + e^- \rightleftharpoons Bi_{(s)}$	+0,50	
$HCHO_{(aq)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_3OH_{(aq)}$	+0,13		$CH_3OH_{(aq)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons CH_{4(g)} + H_2O$	+0,50	
$S_{(s)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S_{(g)}$	+0,14		$SO_{2(aq)} + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S_{(s)} + 2H_2O$	+0,50	
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,15		$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+0,520	2
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,159	2	$CO_{(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_{(s)} + H_2O$	+0,52	
$HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_{2(aq)} + 2H_2O$	+0,16		$I_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,54	8
$UO_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons UO_2^+$	+0,163	6	$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0,53	8
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_{2(aq)} + 2H_2O$	+0,17		$[AuI_4]^- + 3e^- \rightleftharpoons Au_{(s)} + 4I^-$	+0,56	
$TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	+0,19		$H_3AsO_{4(aq)} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_{3(aq)} + H_2O$	+0,56	

Demi-équation	E° (V/ESH)	Réf.	Demi-équation	E° (V/ESH)	Réf.
$[\text{AuI}_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au}_{(s)} + 2\text{I}^-$	+0,58		$[\text{AuBr}_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au}_{(s)} + 2\text{Br}^-$	+0,96	
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_{2(s)} + 4\text{OH}^-$	+0,59		$\text{Br}_{2(l)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,066	4
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{S}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,60		$\text{Br}_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,0873	4
$\text{H}_2\text{MoO}_{4(aq)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{MoO}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,65		$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{HIO}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,13	
$\text{O}_{2(g)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$	+0,70		$[\text{AuCl}_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Au}_{(s)} + 2\text{Cl}^-$	+1,15	
$\text{Ti}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Ti}_{(s)}$	+0,72		$\text{HSeO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_{3(aq)} + \text{H}_2\text{O}$	+1,15	
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0,726	6	$\text{Ag}_2\text{O}_{(s)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}$	+1,17	
$\text{H}_2\text{SeO}_{3(aq)} + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Se}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74		$\text{ClO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$	+1,18	
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}_{(s)} + 4\text{Cl}^-$	+0,758	6	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}_{(s)}$	+1,188	6
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77		$\text{ClO}_{2(g)} + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{HClO}_{2(aq)}$	+1,19	
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)}$	+0,7996	4	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{I}_{2(s)} + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,20	
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{(l)}$	+0,80		$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,20	
$\text{NO}_3^-_{(aq)} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$	+0,80		$\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	8
$[\text{AuBr}_4]^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}_{(s)} + 4\text{Br}^-$	+0,85		$\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	
$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_{(l)}$	+0,85		$\text{Ti}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^+$	+1,25	
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	+0,89		$\text{Cl}_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36	8
$\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{HMnO}_4^-$	+0,90		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91	2	$\text{CoO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,42	
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}_{(s)}$	+0,915	6	$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,42	5
$[\text{AuCl}_4]^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}_{(s)} + 4\text{Cl}^-$	+0,93		$2\text{HIO}_{(aq)} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,44	
$\text{MnO}_{2(s)} + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,95		$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,44	

Demi-équation	E° (V/ESH)	Réf.	Demi-équation	E° (V/ESH)	Réf.
$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HBrO}_{(\text{aq})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45		$\text{O}_{3(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	+2,075	6
$\beta\text{-PbO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,460	2	$\text{HMnO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+2,09	
$\alpha\text{-PbO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,468	2	$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,87	2,8
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_{2(\text{l})} + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,48		$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HF}_{(\text{aq})}$	+3,05	2
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(\text{g})} + 6\text{H}_2\text{O}$	+1,49				
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51				
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	+1,51				
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}_{(\text{s})}$	+1,52				
$\text{NiO}_{2(\text{s})} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	+1,59				
$2\text{HClO}_{(\text{aq})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63				
$\text{Ag}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,67				
$\text{HClO}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HClO}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	+1,67				
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1,69	2			
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70				
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78				
$\text{AgO}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O}$	+1,77				
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,82				
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}_{(\text{s})}$	+1,83	2			
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1,85				
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	+1,98	2			
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,010	4			

Annexe 6 : statistique

Parmi les tendances actuelles de l'analyse on observe une augmentation des instruments portables et miniaturisés, des analyseurs spécifiques pour les drogues, les explosifs, les odeurs, les procédés, et des applications qui touchent l'environnement, la bio-pharmacie.



Une façon de définir l'importance d'une technique est de se reporter aux statistiques économiques concernant les ventes des instruments correspondants. La diffusion d'une technique se répercute sur la probabilité, pour l'analyste, de la rencontrer dans sa vie professionnelle. Ainsi, la statistique ci-dessus fait apparaître que la chromatographie, à elle seule, représente une large part du chiffre d'affaires de l'instrumentation d'analyse moléculaire (par opposition à l'analyse élémentaire, 2 fois moins importante). Dans ce domaine rien n'est figé. Des secteurs nouveaux de l'analyse émergente, des méthodes font leur apparition. Par ailleurs, l'aspect économique n'est pas le seul qui doit être pris en compte pour définir l'importance d'une méthode. Pour certaines analyses, une méthode, même très rare, peut être la plus importante, dès lors qu'elle est la seule à permettre de résoudre le problème posé.

Titre de mémoire : « ETUDE DE L'EFFICACITE ET DE LA SENSIBILITE DES DEUX APPAREILS DE CARACTERISATION D'IONS : CHROMATOGRAPHIE IONIQUE ET POLAROGRAPHIE »

RESUME :

La Chromatographie ionique et la Polarographie sont toutes les deux des techniques d'analyse très performantes et très pratiques dans divers domaines de la Chimie. Elles sont en général utilisées pour les contrôles qualités et les contrôles quantités des produits brutes ou des produits finies. Mais elles n'ont pas les mêmes sensibilités. Pour mettre en évidence qui est plus sensible entre ces deux appareils, il a fallu caractériser l'ion Chlorure et l'ion Sodium dans l'EAU VIVE d'une part par Chromatographie ionique et d'autre part par Polarographie. Les résultats ont montré que la Chromatographie ionique est plus sensible pour les anions (sensibilité pour Cl^- = 93.39% ; sensibilité pour Na^+ = 87.59%) par contre, la Polarographie est plus sensible pour les cations (sensibilité pour Cl^- = 88.20% ; sensibilité pour Na^+ = 89.78%).

MOTS CLES :

Chromatographie ionique, Polarographie, détecteur, limite, sensibilité.

ABSTRACT:

The ionic Chromatography and of the Polarography are all two of the very effective and very convenient analysis techniques in various domains of the Chemistry. They are in general used for the controls qualities and the controls quantities of the gross earnings or products finished. But they don't have the same sensitivities. To put in evidence that is more sensitive between these two devices, he/it has was necessary to characterize the ion Chlorinates and ion Sodium in the white-water on the one hand by ionic Chromatography and on the other hand by Polarography. The results showed that the ionic Chromatography is on the other hand more sensitive for the anions (sensitive for Cl^- = 93.39%; sensitive for Na^+ = 87.59%), the Polarography is more sensitive for pressed them (sensitive for Cl^- = 88.20%; sensitive for Na^+ = 89.78%).

KEY WORDS:

Ionic Chromatography, Polarography, detector, limit, sensitivity.

Encadreur :

Professeur Pierre H. RAVELONANDRO

Etudiant :

RAFALISON T. Marcellino

Tél : 0331715465

E-Mail : frafelison@gmail.com

Fb : fafahrafalison@yahoo.fr