

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mohamed BOUDIAF - M'SILA

Faculté des Sciences
Département de Chimie
N° :...../2019



Domaine : Sciences de Matière
Filière : Chimie
Option : Chimie des matériaux

Mémoire

Présenté pour l'obtention

Du diplôme de Master Académique

Par :

BEDDAR Madjeda

KETFI Sara

Thème

Analyse des métaux lourds par absorption atomique et les méthodes électrochimiques impulsives

Soutenu devant le jury composé de :

M. DJEHICHE
A. DAKHOUCHE
H. HAFFAR
I. BELKOUIDRI

Université Mohamed Boudiaf- M'sila
Université Mohamed Boudiaf- M'sila
Université Mohamed Boudiaf- M'sila
Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Président
Rapporteur
Examineur
Invité

2018-2019

Remerciements

Je tiens avant tous à remercier Dieu tout puissant de me donner la force et la volonté pour achever ce modeste travail.

Nous tenons à remercier notre directeur de recherche Dr Dakhouche Achour pour l'attention qu'il a constamment manifestée à notre travail. Son précieux soutien, ses conseils éclairants, et son travail de correction fait avec perspicacité ont été un socle indéniable dans l'accomplissement de notre mémoire. Qu'il y retrouve notre reconnaissance la plus profonde !

Nous remercions également nos familles sans lesquelles ce travail n'aurait pas vu le jour. Leur encouragement et leur soutien indéfectible et sans cesse renouvelé nous ont permis d'aller jusqu'au bout de cette recherche.

A toute personne de valeur pour nous avoir aidé et soutenu de manière inconditionnelle, nous adressons le témoignage de notre profonde gratitude

Dédicace

*Je dédie ce travail à mes très chers parents : « **Toufik** » et « **Soumia** ».*

Je leurs remercie pour leurs sacrifices, leurs patiences, leurs soutien, l'aide et les encouragements qui m'ont apporté durant toutes ces années d'étude sans eux, je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.

Je dédie ce travail également A mes grands-parents paternelle et maternel et ,

*A mon frère: «**Azzouz**» et mes petites sœurs «**Hadil**», «**Rodaina**»
A mon oncle et tantes chacun par son nom.*

*A toute ma famille et surtout mes cousines : « **Dounia** » et « **Fayza** »*

*Et mes amis : « **Asma** », « **Marwa** », « **Nawel** »*

*Sans oublier ma chère binômes « **Sara** » pour son collaboration, afin de nos permettre arriver de réaliser ce projet.*

Enfin, je n'oublierai pas d'associer dans mes remerciements à l'ensemble des mes collègues,

A tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail.

*« **Beddar Madjeda** »*

Dédicace

Je dédie ce travail

*A ma famille qui m'a doté d'une éducation digne particulièrement à mes parents **Nasira et Saleh** pour tous les sacrifices qu'ils ont faits et pour tout le soutien qu'ils ont offert tout au long de mes études.*

*Sans oublier ma chère binômes « **Madjeda** » pour son collaboration, afin de nos permettre arriver de réaliser ce projet.*

*A mes amis« **Dina, Aicha, Rima, Marwa, Randa, Imen** » pour leur encouragement et pour tous les bons moments qu'on a vécus ensemble.*

A tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ce travail.

« Ketfi Sara »

Sommaire

Abréviations

Liste des figures

List des tableaux

Introduction10

Chapitre I :

I.- Généralités sur le plomb13

I.1- Sources de plomb13

I.1.1- Le plomb dans l'environnement.....13

I.1.2- Modes de contamination et toxicité.....14

I.2- Procédés d'élimination.....15

I.3- Méthodes de détermination et normes.....17

I.3.1- La spectrométrie de fluorescence X.....17

I.3.2 - La spectrométrie d'absorption atomique17

I.3.3 -La spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES).....17.

I.3.4 -La spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)...17

I.3.5- La voltampérométrie par redissolution (SV)17

I.4- Les capteurs électrochimiques.....18

I.5 La voltampérométrie.....19

I.5.1- Généralités.....19

I.5.2- Voltampérométrie à balayage linéaire et cyclique	22
I.5.2.1- La voltampérométrie à balayage linéaire.....	22
I.5.2.2- La voltampérométrie cyclique.....	23
I.5.3 Voltampérométrie hydrodynamique.....	25
I.5.4 Voltampérométrie par impulsion.....	25
I.5.4.1 Voltampérométrie par échelon.....	26
I.5.4.2 Voltampérométrie à impulsion normale.....	27
I.5.4.3 Voltampérométrie à impulsion différentielle.....	28
I.5.4.4 Voltampérométrie à vague carrée.....	29
I.5.5 Voltampérométrie par redissolution.....	31
I.5.5.1 Définition.....	31
I.5.5.2 Voltampérométrie par redissolution anodique.....	33
I.5.5.3 Voltampérométrie par redissolution cathodique.....	34
I.5.5.4 Voltampérométrie par redissolution après adsorption.....	34
I.5.5.5 Voltampérométrie par redissolution sur les CME.....	36

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1- Introduction.....	39
II.2- La spectrométrie d'absorption atomique.....	39
II.2.1- Principe	40
II.2.2- Instrumentation de base.....	41
II.2.3 – Perturbations physiques et chimiques.....	43
II.2.4 – Dosage par absorption atomique.....	46
II.2.5 – Quelques applications.....	47

II.3- SWASV.....48

II.3.1- Principe de la SWASV.....48

Chapitre III : Résultats et discussions

Les abréviations

AAS: La spectrométrie d'absorption atomique.

AdSV : adsorptive stripping voltammetry

ASV: anodic stripping voltammetry

CE : contre électrode

CSV : cathodic stripping voltammetry

CPE: électrode à pate de carbone

CME: électrode chimiquement modifiée

DPV: diferencial pluse voltammetry

EA : électrode auxiliaire

ET: électrode de travail

ETD : électrode tournante à disque

ER: électrode de référence

HMDE: une électrode de mercure

ICP-AES : La spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif

ICP_MS: la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif

LOD: limite de détection

LOQ : limite de quantification

GCE: électrode de carbone vitreux

MFE: électrode en film de mercure

NPV: normal pluse voltammetry

SCV : staicase voltammetry

SV : La voltampérométrie par redissolution

SV : stripping voltammetry

SWV: square wave voltammetry

OMS : l'organisation mondiale de la santé

QI: du quotient intellectuel.

UE : l'union européenne

Chapitre I

Figure I.1 : Schéma d'une cellule électrochimique avec montage à 3 électrodes.....8

Figure I.2 : Schéma de potentiels appliqués12

Figure I.3 : Schéma montrant les décroissances des courants faradique et capacitif après une impulsion de potentiel [47].....14

Figure I.4 : Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme obtenu dans la NPV15

Figure I.5 : Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme obtenu dans la DPV.....16

Figure I.6: Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme obtenu dans la SWV.....18

Figure I.7 : Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme dans l'ASV [51].....21

Chapitre II

Figure II.1 : l'appareille de spectrométrie d'absorption atomique25

Figure II.2 : représente l'absorption des photons25

Figure II.3 : Schéma d'un appareil à double faisceau.....26

Figure II.4: La lampe à cathode creuse27

Figure II.5 : la flamme-atomisation de l'appareille AAS.....27

Figure II.6 :

Figure II.7 :

Liste de tableaux :

Tableau I.1 : Normes relatives à quelques métaux lourds dans l'eau potable.

.....6

..

Introduction générale

-L'histoire des métaux lourds n'a pas été écrite. Et pourtant, ils paraissent étroitement liés à la civilisation. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds, il n'y aurait pas eu de distribution d'eau potable à Rome par les canalisations en plomb. Ni peintures, car les peintures anciennes ont résisté au temps grâce aux métaux incorporés aux pigments (le « jaune de Naples », à base de plomb, le « vermillon de mercure »...), ni vitraux dans les cathédrales, ni miroirs, étamés d'un amalgame d'étain et de mercure... L'homme a utilisé les métaux lourds et continué à les utiliser. Parfois avec excès, souvent avec inconscience. Ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire. Car les métaux lourds sont aussi des toxiques puissants.



La dénomination « métaux lourds » représente selon les auteurs un éventail d'éléments parfois variables. Pendant longtemps, deux notions étaient le plus souvent prises en compte :

- ✚ Notion de densité : $d > 5\text{kg/dm}^3$
- ✚ Une notion de toxicité incluant parfois des éléments légers (Al, Be...)

La définition proposée au cours du congrès de Heidelberg de septembre 1983 inclut, ces deux notions en les associant dans une classification en trois groupes basés sur l'activité et la toxicité biologique des éléments et sur leur chimie :

- ❖ classe A : affinité pour l'oxygène
- ❖ classe B : affinité pour le soufre
- ❖ classe intermédiaire : entre les deux



La toxicité étant croissante de la classe A à la classe B, et le terme de « métaux lourds » désignant les métaux et les métalloïdes toxiques indépendamment de leur densité.

La revue scientifique Clinical Pediatrics révèle que plus de 3 millions d'enfants américains ont été admis aux urgences entre 1990 et 2011 après s'être blessé avec un jouet. La plupart des accidents concernent des petits âgés de moins de cinq ans.

Les jouets seraient-ils devenus plus dangereux ? Le taux de blessures lié à des jouets a grimpé de 40 % ces dernières années. Et toutes les trois minutes, aux Etats-Unis, un enfant est admis aux urgences pour cette raison. L'étude n'est pas destinée à effrayer les parents ni à dissuader les enfants de jouer. "Le travail d'un enfant, c'est de jouer, et les jeux sont leurs outils", tempère Gary Smith, auteur de l'étude dans un communiqué. Il s'agit plutôt de prévenir les risques : "Nous voulons que nos enfants explorent, se posent des défis, et se développent tout en utilisant ces outils de manière sûre."

Selon une récente étude américaine publiée dans la revue scientifique *Journal of Environmental Health*, les jouets vintage (notamment des années 1970/1980) sont très concentrés en métaux lourds... Des composants qui ne sont pas sans risques pour notre santé. Pour en arriver à cette conclusion, les chercheurs de l'Université de St Ambrose (États-Unis) ont passé au crible la composition d'une centaine de jouets : poupées, petites voitures, briques de construction... Verdict : 67 % des objets analysés présentaient des taux de métaux lourds (plomb et arsenic, notamment) supérieurs aux normes actuellement en vigueur dans l'Union Européenne. Ainsi, un jouet sur 4 contenait plus de 10 fois la teneur tolérée en plomb. Et ce taux était encore plus élevé dans les jouets de couleur jaune. En effet, d'après les chercheurs, les métaux lourds sont surtout présents dans les peintures et les pigments qui permettent de colorer le jouet. Or, ces composants peuvent facilement se retrouver dans la bouche ou les poumons des enfants, sous l'effet de la chaleur, de la lumière, ou simplement de l'usure. Et de rappeler : « les cerveaux et les corps des nourrissons et des jeunes enfants en développement sont particulièrement vulnérables aux expositions toxiques ».

Chapitre 1 :

I.- Généralités sur le plomb

I.1- Sources de plomb

Le plomb est présent dans toutes les roches de la surface des continents à l'état de traces de l'ordre de 17 mg/Kg. Le plomb natif est très rare.

Les sources naturelles concernent principalement ses minerais tels que la galène ou sulfure de plomb (PbS) et la cérusite ou carbonate anhydre de plomb (PbCO₃), le sulfate de plomb ou anglésite, etc. Le plomb provient aussi des émissions volcaniques, de l'érosion éolienne des roches, des retombées atmosphériques et des pluies acides.

Les sources anthropiques résultent des activités de production, de transformation et d'utilisation du plomb ainsi que leurs déchets et rebuts gazeux, liquides ou solides contenant le plomb et ses composés qui peuvent être résumées dans [1]:

- Les rejets de l'industrie de fabrication et de recyclage des batteries au plomb ;
- Les rejets des activités d'extraction minière de plomb, de sous-produits de l'extraction minière du Zinc et des métaux précieux sous forme de galène, anglésite et cérusite ou sous-produits d'activités métallurgiques sous forme de métal à l'état élémentaire, de l'arséniate de plomb ou de sulfate de plomb ;
- Les rejets d'unités d'incinération des déchets industriels et ménagers ou de centrales thermiques travaillant au charbon (ou le plomb peut exister en tant qu'impureté naturelle) qui dégagent les fumées pouvant contenir du plomb sous forme d'oxydes ou d'halogénures de plomb.

I.1.1- Le plomb dans l'environnement

Les concentrations de plomb dans l'environnement sont les plus élevées à proximité des zones de trafic routier, des sites urbains et industriels ou d'activités minières, etc....

Dans l'atmosphère, le plomb est présent sous formes inorganiques ionisées ou complexes souvent adsorbées sur des particules en suspension dans l'air qui peuvent être transportés par les vents, déposés sur les sols et la végétation ou lessivé par les précipitations.

Dans l'eau, la plupart des composés inorganiques du plomb (II) sont peu solubles ou insolubles (sulfure, carbonate, sulfate) alors que les composés halogénés du plomb (chlorure, bromure) ou les acétates de plomb sont plus solubles. La quantité de plomb dissoute en solution sera fonction principalement de pH et de la température. Dans le milieu aquatique, le

plomb a tendance à migrer vers les sédiments par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure) et par réaction avec les ions hydriques et les oxydes de manganèse. Les dérivés insolubles de plomb peuvent aussi s'adsorber sur des matières en suspension ou dans les végétaux aquatiques par absorption d'eau.

Dans le sol, le plomb est connu pour sa très faible mobilité, il demeure dans les couches superficielles du sol et présente aussi une faible absorption par les plantes. La mobilité et la biodisponibilité du plomb dans les sols sont contrôlées principalement par pH, la texture du sol ainsi que les teneurs en argile et en matière organique. Dans les sols faiblement acides et alcalins, il a tendance à s'accumuler dans les horizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique à cause de sa grande affinité vis-à-vis du plomb. Le plomb est principalement associé aux substances humiques, aux argiles, aux oxydes de manganèse, aux oxydes de fer, aux hydroxydes d'aluminium. Le plomb non adsorbé est principalement sous forme de carbonate de plomb pour des pH proches de la neutralité et d'hydroxyde dans des conditions plus alcalines [2].

I.1.2- Modes de contamination et toxicité

Le plomb est principalement absorbé par l'homme par voie digestive et par voie pulmonaire à travers l'ingestion d'aliments ou d'eau contaminés ainsi que par l'inhalation de poussières pouvant contenir du plomb :

-Ingestion d'aliments contenant du plomb comme les légumes ou fruits contaminés par déposition de poussières de plomb, des produits d'origine animale contaminés par bioconcentration dans les tissus (surtout les reins et le foie) ainsi que des produits contaminés lors de la production ou de la conservation des denrées (récipients au plomb : mauvais étains ou céramiques).

- Ingestion d'eau de boisson après son passage dans des canalisations contenant des matériaux susceptibles de libérer du plomb tels que les alliages de cuivre, l'acier galvanisé, les soudures à l'étain et même le PVC stabilisé avec des sels de Pb.
- Inhalation de poussières fines émises dans l'atmosphère à partir de sources générant du plomb (activité industrielle et trafic routier) ainsi que des fumées de cigarettes pouvant contenir également de très faibles quantités de plomb.

- Inhalation de poussières de peintures dans les immeubles anciens et l'ingestion d'écaillés de peintures anciennes pouvant contenir du plomb déposées par exemple sur le sol en habitat ou en extérieur particulièrement par les enfants [2].

Après absorption pulmonaire ou digestive, le plomb passe dans le sang et sera distribué principalement vers les os ainsi que le système nerveux central et périphérique, le foie ou les reins. Le plomb est réputé pour n'avoir aucun rôle métabolique et un caractère purement toxique.

L'exposition au plomb et à ses composés peut provoquer une intoxication connue sous le nom de saturnisme révélée par les mesures de plomb sanguin ou plombémie supérieure à 100 µg/L de sang. Le plomb touche le système nerveux où il est responsable de troubles comportementaux et une diminution des capacités fonctionnelles pendant l'enfance mais également plus tard au cours de la vie. Les effets les plus graves, observés même à de faibles niveaux d'exposition sont les troubles du développement neurologique chez les enfants dont l'exposition au plomb entraîne une baisse du quotient intellectuel (QI) même avec des plombémies inférieures à 100 µg/L. Le plomb exerce également des effets nocifs sur, entre autres, les systèmes nerveux, cardiovasculaire, rénal, gastro-intestinal, hématologiques, reproducteur [3] et les composés du plomb sont généralement classés protoxiques, nocifs par inhalation et dangereux pour l'environnement. Le plomb a été interdit dans la confection des tuyaux de distribution d'eau potable en Suisse dès 1914. Les peintures au plomb ont été interdites en France dès 1948 [4].

Il n'existe pas de concentration de plomb dans le sang qui soit sans danger mais il a été observé qu'à mesure que l'exposition au plomb augmente, la diversité et la gravité des symptômes s'accroissent également. Même des concentrations sanguines aussi faibles que 50 µg/L peuvent affecter l'intelligence de l'enfant et entraîner des problèmes comportementaux et des difficultés d'apprentissage [5].

I.2- Procédés d'élimination

Les principaux procédés utilisés dans l'élimination des ions métalliques à partir de solutions aqueuses sont l'osmose inverse, l'électrodialyse, l'ultrafiltration, l'échange d'ions et la précipitation chimique [6] :

- **L'osmose inverse** dans lequel les métaux lourds sont séparés par une membrane semi-perméables sous l'action d'une pression supérieure à la pression osmotique causée par les métaux dissous. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est coûteuse.
- **L'électrodialyse** où les ions métalliques sont séparés grâce à l'utilisation de membranes semi-perméables et sélectives (anionique et cationique) sous l'action d'un potentiel électrique qui provoque une migration des cations et anions vers les électrodes respectives. Les anions ne peuvent traverser qu'une membrane anionique et les cations ne peuvent traverser qu'une membrane cationique. En plaçant plusieurs membranes en parallèle laissant passer alternativement les ions positifs et les ions négatifs, on peut éliminer certains ions de l'eau. Dans certains compartiments il y a concentration des ions et dans d'autres les ions sont éliminés. L'inconvénient de cette méthode est la formation d'hydroxydes métalliques qui obstruent des membranes.
- **L'ultrafiltration** réalisée à travers des membranes ayant des pores de très faible diamètre pour la séparation des matières dissoutes ou en suspension. Le principal inconvénient de ce processus est la génération des boues.
- **L'échange d'ions** où les ions métallique de solutions diluées sont échangés avec des ions positifs ou négatifs des groupements fonctionnels basiques et acides formant la résine d'échange. Les inconvénients comprennent le coût élevé et l'élimination partielle de certains ions.
- **La précipitation chimique** réalisée par l'addition de coagulants tels que l'alun, la chaux, les sels de fer et d'autres polymères organiques aux ions dissouts. La grande quantité de boue contenant des composés toxique produits au cours du processus est le principal inconvénient.
- **L'adsorption** sur charbon actif en poudre utilisé sous formes de filtres permet de réduire de façon satisfaisante les ions toxique ou indésirables : l'argent et le mercure sont totalement enlevés de l'eau à traiter et les concentrations en plomb, cuivre, etc. sont abaissées en-dessous des valeurs spécifiées dans les normes. Les origines du charbon actif peuvent être minérales ou végétales.

A côté de ces procédés établis, d'autres techniques d'élimination sont étudiés dans la littérature telle que l'adsorption sur certaines plantes et argiles. La phyto-remédiation utilise le pouvoir adsorbant de certaines plantes pour nettoyer les sols, les sédiments et l'eau contaminés par des métaux. L'adsorption sur les argiles est basée sur leur capacité d'échange ionique élevée. Les inconvénients comprennent la durée relativement longue requise pour l'enlèvement des métaux et a régénération plus ou moins difficile de l'adsorbant pour une adsorption ultérieure.

I.3- Méthodes de déterminations des normes

Les méthodes les plus couramment utilisées pour la détermination des métaux lourds sont méthodes spectrométriques et électrochimiques [7,8] :

I.3.1- La spectrométrie de fluorescence X basée sur l'exposition de l'échantillon à un faisceau de RX ayant suffisamment d'énergie pour que ses atomes puissent être ionisés et la mesure de spectre de fluorescence X émis caractéristique des éléments ainsi que des concentrations massiques en éléments présents dans l'échantillon. Elle offre l'avantage d'une analyse adaptée à des matrices complexes, rapide, non destructive, multi-élémentaire à l'exception des éléments très légers.

I.3.2- La spectrométrie d'absorption atomique mode four et mode flamme (F-AAS et G-AAS), basée sur la minéralisation de l'échantillon, son injection dans un système d'atomisation (par flamme ou électrothermique) et la mesure, à une longueur d'onde déterminée émise par une lampe à cathode creuse spécifique à l'élément à doser, de l'absorbance de la lumière produite par l'échantillon. En pratique, elle présente l'inconvénient d'une détection mono-élémentaire et de ne pas pouvoir doser tous les éléments.

I.3.3-La spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES) basée sur la minéralisation de l'échantillon, sa nébulisation puis passage de l'aérosol dans un plasma à très haute température entraînant l'excitation des atomes et la mesure des longueurs d'onde spécifiques émises par l'échantillon. Elle offre la possibilité de détecter simultanément un grand nombre d'éléments. Le seuil de cette technique est de l'ordre de 0,1 mg/L.

I.3.4-La spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

basée sur la minéralisation de l'échantillon, sa nébulisation et passage de l'aérosol dans un plasma à très haute température entraînant l'ionisation des atomes. Les ions générés sont analysés par un système de détection masse. Elle offre comme, l'ICP-AES, la possibilité d'une analyse multi-élémentaire. Le seuil de cette technique est très bas est de l'ordre de 1µg/L.

I.3.5- La voltampérométrie par redissolution (SV) utilisé dans les capteurs électrochimique et basée sur la déposition de l'ion métallique dissout sur une électrode de mercure (HMDE) puis la redissolution de métal déposé pour sa quantification. Elle nécessite un appareillage moins cher, possède une limite de détection comparable aux méthodes précédentes, permet l'analyse des métaux sous différentes nombres d'oxydation (Cr(III) et Cr(VI), As(III) et As(V), Fe(II) et Fe(III)) cependant elle ne permet pas l'analyse des métaux du 1^{er} et 2^{ème} groupe et utilise le mercure toxique qui doit être récupéré.

Le Tableau I.1 regroupe les normes relatives à quelques métaux lourds dans l'eau potable fixées par l'organisation mondiale de la santé(OMS) [4], l'union Européenne (UE) [9] ainsi que celle de l'Algérie [10] pour les eaux superficielles et souterraines.

Tableau I.1 : Normes relatives à quelques métaux lourds dans l'eau potable.

Elément	Valeurs limite de l'UE (µg/L)	Valeurs de référence de l'OMS (µg/L)	Algérie (µg/L)	
			Eaux superficielles	Eaux souterraines
Arsenic	10	10	100	10
Cadmium	5	3	5	5
Chrome	50	50	100	50
Cuivre	2000	2000	2000	50
Mercure	1	6	10	6
Nickel	20	70	-	-
Plomb	10	10	50	10
Sélénium	10	10	50	10

I.4- Les capteurs électrochimiques

Un capteur chimique est un dispositif qui transforme une information chimique concernant la concentration d'un composant dans un échantillon en un signal analytique exploitable [11]. Il est caractérisé par un ensemble de paramètres [12] : limite de détection (LOD), limite de quantification (LOQ), sensibilité, sélectivité, temps de réponse, durée de vie, interférents,.... Un capteur chimique contient deux composants essentiels interconnectés en série [13,14] : un récepteur et un transducteur.

- **Le récepteur** est une couche de nature chimique qui peut interagir directement avec les molécules de l'espèce cible principalement par adsorption, échange d'ion et équilibre de partition ou par réaction chimique. Le récepteur transforme les changements chimique résultants de cette interaction, par une variation d'une ou de plusieurs de ses propriétés physiques, en une forme d'énergie mesurable par le transducteur.
- **Le transducteur** transforme l'énergie provenant du récepteur, portant l'information chimique relative à la concentration d'un composant dans un échantillon, en un signal électrique analytique.

Selon le principe de fonctionnement du transducteur, on distingue plusieurs types les capteurs chimiques [11] : optiques, électriques, magnétiques, thermométriques et électrochimique.

Un capteur électrochimique comporte un transducteur qui se présente sous forme d'une électrode qui transforme l'effet d'une interaction électrochimique espèce cible-électrode en un signal électrique analytique proportionnel à la concentration de l'espèce cible. Ce type comprend plusieurs sous-groupes [15] : voltampérométriques, potentiométriques, conductimétriques, biocapteurs,...

- Les capteurs conductimétriques où la conductivité d'une solution contenant l'espèce cible est mesurée ;
- Les capteurs potentiométriques où le potentiel de l'électrode est mesuré sous courant nul : électrodes redox, électrodes spécifiques ;
- Les capteurs voltampérométriques où le courant électrique traversant l'électrode est enregistré en fonction du potentiel appliqué. Les capteurs ampérométriques sont un sous-groupe de capteurs voltampérométriques où le courant électrique est enregistré à un potentiel déterminé (correspondant au palier limite de diffusion de l'espèce cible) ;

- Les biocapteurs où un réactif bio-spécifique est immobilisé sur une électrode qui convertit l'événement de reconnaissance biologique, basée principalement sur la taille de l'espèce cible, en un signal quantitative (ampérométrique ou potentiométrique).

Le paragraphe suivant comporte la description de la voltampérométrie qui est à la base des capteurs voltampérométrie. Il décrit son principe, ses techniques, ses lois et principalement la voltampérométrie par redissolution très utilisée dans la détection des ETM.

I.5 La voltampérométrie :

I.5.1 Généralités :

La voltampérométrie désigne un ensemble de techniques électrochimiques dans lequel le courant électrique circulant dans une cellule électrochimique est mesuré alors que le potentiel appliqué aux électrodes dans la cellule est varié [16]. Dans la voltampérométrie, les mesures électrochimiques sont généralement réalisées dans une cellule contenant l'espèce électro-active à étudier dissoute en faible concentration dans un solvant approprié tel que : l'eau, l'acétonitrile, le diméthylformamide,.... Dans la cellule est aussi dissout un composé inerte en concentration au moins cent fois supérieure que celle de l'espèce étudiée et dont le rôle principal est l'augmentation de la conductivité de la solution et appelé *sel support* : le chlorure de potassium, le nitrate de potassium le perchlorate de lithium en solution aqueuse ou des perchlorates ou fluoborates d'ammoniums quaternaires en solution organique.

Les études de voltampérométrie sont rendues possibles grâce à l'utilisation d'un circuit électrique appelé montage à 3 électrodes : électrode de travail (*ET*), électrode auxiliaire (*EA*) ou contre électrode (*CE*) et électrode de référence (*ER*). Ce circuit électrique (Figure I.1) est contrôlé par un potentiostat relié à un microordinateur et piloté par un logiciel dédié. L'électrode de travail est le siège de la réaction électrochimique désirée et pouvant être une électrode de platine, électrode de mercure pendante (HMDE), électrode en film de mercure (MFE), électrode de carbone vitreux (GCE), électrode à pate de carbone (CPE), électrode chimiquement modifiée (CME),... L'électrode auxiliaire ou contre électrode assure le passage du courant vers l'électrode de travail. L'électrode de référence (ER) permet le contrôle du potentiel de l'électrode de travail et présente un potentiel constant et indépendant de la composition de la solution.

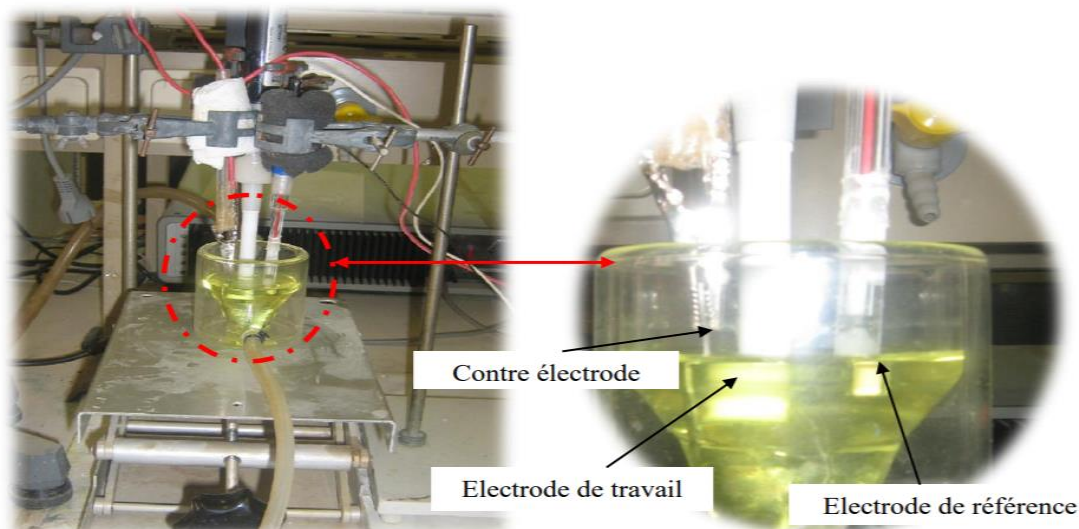


Figure I.1 : Schéma d'une cellule électrochimique avec montage à 3 électrodes.

Au sein de la solution, trois modes de transport de matière peuvent être observés [17] : diffusion, migration et convection. La diffusion est due au gradient de concentration de l'espace électroactive au sein de la solution et a lieu d'une région de forte concentration vers une région de faible concentration. La migration est due au gradient de potentiel (champ électrique) régnant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. La convection peut être naturelle ou forcée : la convection forcée est due à un mouvement mécanique, généralement de rotation de l'électrode de travail ou d'agitation de la solution.

Une réaction électrochimique simple comporte souvent deux étapes : une étape de transfert de charge (d'électrons) proprement dite entre l'espèce électroactive et la surface de l'électrode et une étape de transport de matière entre la surface de l'électrode de travail et le sein de la solution. Le contrôle de la réaction électrochimique est déterminé par l'étape la plus lente dite limitant et qualifié de mixte lorsque les deux étapes ont des vitesses sont de même grandeur. Lorsque le transfert de charge est l'étape la plus rapide, la réaction électrochimique est contrôlée par l'étape de transport de matière, le système est dit réversible ou nernstien et son Comportement est décrit par l'équation de Nernst qui donne la relation entre le potentiel d'une électrode et les concentrations à la surface des électrodes, des espèces oxydées (Ox) et réduite (Red) qui tiennent part à cette réaction [18] :



$$E = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \quad (\text{I.2})$$

Dans cette équation, E° est le potentiel formel du couple (Ox/Red). Les mesures électrochimiques sont en général menées sous contrôle de la diffusion. Durant une réaction électrochimique, l'espèce électroactive est produite ou consommée à la surface de l'électrode et un gradient de concentrations développe entre la région à l'interface et le sein de la solution provoquant la diffusion. La migration des ions est supprimée par l'addition d'un électrolyte inerte en concentration élevée relativement à la concentration de l'espèce étudiée. La diffusion naturelle est évitée par la réalisation des mesures électrochimiques en un temps assez court. La vitesse de diffusion peut être exprimée par les lois de diffusion de Fick ou la première loi stipule que le flux d'espèce (J) qui diffuse d'une région de la solution vers la surface de l'électrode est donné par la relation :

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (I.3)$$

Où D désigne le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive et $(\partial C / \partial x)$ désigne le gradient de concentration. Ce flux de matière est à l'origine du courant électrique observé et est relié au courant par la loi de Faraday. Pour une électrode plane :

$$I = \frac{dQ}{dt} = -nFAJ = -nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (I.4)$$

n : le nombre de moles de matière qui subit l'oxydation ou la réduction ;

F : la constante de Faraday ;

Q : charge électrique échangée.

$(\partial C / \partial x)_{x=0}$: le gradient de la diffusion à la surface de l'électrode.

En général, $(\partial C / \partial x)_{x=0}$, est une fonction du temps et de la manière dont le potentiel de l'électrode est varié. La variation de la concentration avec le temps et l'espace est décrite par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (I.5)$$

La relation $I=f(E)$ donnant la variation du courant en fonction du potentiel sont obtenus par l'application des lois de la diffusion.

Dans une réaction électrochimique, le courant enregistré est la somme de deux types de courant : le courant faradique et le courant capacitif. Le courant faradique est une mesure directe de la vitesse de la réaction redox ; il obéit aux lois de Faraday et résulte d'un

changement dans l'état d'oxydation de l'espèce électroactive alors que le courant capacitif résulte de la charge ou décharge de la double couche électrique se comportant comme une capacité (condensateur).

La voltampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à soumettre l'électrode de travail à une variation de potentiel et à mesurer le courant électrique observé. Ce courant électrique résulte d'un transfert de charge à l'interface électrode-électrolyte d'espèces présentes en solution qui subissent des réactions de réduction ou d'oxydation. En pratique, on représente le courant mesuré en fonction du potentiel imposé à l'espèce étudiée, via l'électrode de travail, et les courbes obtenues sont appelés voltampérogrammes. La voltampérométrie est une méthode très puissante, très utilisée dans l'électroanalyse et l'étude des mécanismes réactionnels. L'analyse d'un voltampérogramme permet d'accéder à des informations et grandeurs analytiques, cinétiques et thermodynamiques. Selon le mode de variation du potentiel, on peut distinguer plusieurs types de techniques de voltampérométrie : à balayage linéaire, cyclique, par impulsion, par redissolution,...

I.5.2- Voltampérométrie à balayage linéaire et cyclique

I.5.2.1- La voltampérométrie à balayage linéaire (Linear scan voltammetry ; LSV) est une technique dans laquelle on impose à l'électrode de travail une variation continue de potentiel sous forme d'une rampe de potentiel de vitesse constante entre deux potentiels choisis (E_1 et E_2) et on enregistre le courant observé en fonction du potentiel imposé. En général, le potentiel initial (E_1) est choisi de telle façon qu'aucune réaction n'a lieu (potentiel à l'abandon) et le balayage est effectué dans un seul sens jusqu'au potentiel final (E_2), choisi de telle façon que la réaction soit contrôlée par le transport de matière. Le voltampérogramme obtenu présente un pic caractéristique de la réaction de l'espèce initialement présente en solution (Figure I.6 haut).

I.5.2.2- La voltampérométrie cyclique (Cyclic voltammetry; CV) est une technique similaire à la LSV où le potentiel appliqué est d'abord balayé du potentiel E_1 vers E_2 (balayage aller) puis inversé pour retourner au potentiel initial E_1 (balayage retour) réalisant ainsi un cycle. Lors du balayage aller, le voltampérogramme présente un pic caractéristique de la réaction de l'espèce initialement présente en solution et lors du balayage retour, la réponse du système étudié dépend de la cinétique de transfert de charge ; dans le cas d'un système

réversible, on observe souvent pic retour caractéristique de la réaction de l'espèce produite lors du balayage aller (Figure I.2 bas).

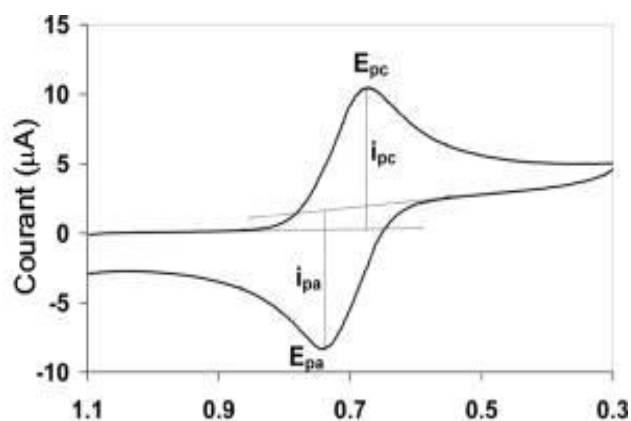


Figure I.2 : Schéma de potentiels appliqués

Les mesures électrochimiques sont réalisées en solution quiescente et le transfert de matière est assuré par la diffusion. Le paramètre principal de cette technique est la vitesse de balayage qui peut être variée du mV/s à 1 V/s [16-19].

Dans le cas simple d'un système redox réversible, le courant de pic obtenu est donné par la relation de Randless-Sevcik (1958) [20] :

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{2}} C \quad (I.6)$$

Avec

I_p : courant de pic à 25 °C (A),

n : nombre d'électrons transférés,

A : surface de l'électrode de travail (cm);

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

V : vitesse de balayage de potentiel (V/s),

C: concentration de l'espèce (mol/cm).

- La CV et la LSV permettent de caractériser un système réversible par les critères communs suivants :
 - Le courant faradique de pic (I_p) est directement proportionnel à la concentration (C) de l'espèce redox et aussi proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel ($V^{1/2}$).
 - Le potentiel de pic (E_p) est indépendant de la vitesse de balayage (V).
 - La différence entre les potentiels de pic et de demi-pic est constante et donnée par:

$$E_p - E_{p/2} = \frac{59}{n} mV \quad (I.7)$$

- Pour la CV seule, des relations supplémentaires sont utilisées:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{59}{n} mV \quad (I.8)$$

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (I.9)$$

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} = E^{0'} \quad (I.10)$$

La déviation à l'un de ces critères indique que le système étudié n'est pas réversible. La CV est très utilisée dans la caractérisation des systèmes redox (détermination de $E_{1/2}$), dans l'analyse qualitative de la cinétique et l'étude des mécanismes réactionnels (si plusieurs pics apparaissent, alors le processus comporte plusieurs étapes électroniques, etc.). Sa limite de détection est de l'ordre de $10^{-5}M$ [19]. Dans cette technique, le courant capacitif est directement proportionnel à la vitesse de balayage de potentiel (V) alors que le courant faradique est proportionnel seulement à la racine carrée de $V^{1/2}$. Une utilisation de vitesse de balayage élevée conduit à une augmentation du courant capacitif devant le courant faradique d'où l'observation d'une perturbation du courant faradique dans sa forme et sa limite détection [18]. Une variante de la CV consiste à la création d'une convection hydrodynamique au sein de la solution par la mise en rotation de l'électrode de travail et la technique ainsi appliquée est appelée voltampérométrie hydrodynamique.

I.5.3 Voltampérométrie hydrodynamique

C'est une technique similaire à la LSV et CV dans laquelle on impose à l'électrode de travail une rampe de potentiel de faible vitesse pendant qu'elle est mise en rotation à vitesse

constante. L'électrode de travail se présente sous forme de disque et appelée électrode tournante à disque (ETD). Le transport de matière est assuré par la diffusion et la convection et sa vitesse peut être contrôlée via la vitesse de rotation de l'ETD, ce qui permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion et donc l'intensité du courant faradique. Dans le voltampérogramme obtenu, le courant se présente sous forme sigmoïde dont la valeur maximale ou limite est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution.

Dans le cas simple d'un système redox réversible, le courant maximal ou limite obtenu est donné par la relation de Levich (1947) [20]:

$$I_{lim} = 0.620 n F A D^{\frac{2}{3}} w^{\frac{1}{3}} v^{-\frac{1}{6}} C \quad (I.11)$$

Avec

I_{lim} : courant limite ou maximal (A),

F: constante de Faraday (C/mol),

v: viscosité cinématique de la solution (cm²/s),

w : vitesse de rotation de l'ETD (rad/s),

Les paramètres n, F, A, D, C ont la même signification que dans l'équation 6.

I.5.4- Voltampérométrie par impulsion

La voltampérométrie par impulsion (pulsed voltammetry) est une méthode introduite par Barker et Jenkin (1952) [19] où le potentiel imposé à l'électrode de travail est une combinaison de balayage et d'impulsion de potentiel, le tout dans le but principal est d'augmenter la sensibilité de la technique. Dans le voltampérogramme obtenu, le courant se présente sous forme sigmoïde où de pic dont la valeur maximale ou de pic est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution. La voltampérométrie par impulsion exploite la différence entre les vitesses de décroissance des courants capacitif et faradique suite à une impulsion de potentiel (Figure I.7) où le courant capacitif décroît de manière exponentielle alors le courant faradique décroît comme une fonction $1/(t^{1/2})$. La vitesse de décroissance du courant capacitif est alors très rapide devant celle du courant faradique. Une fois l'impulsion est appliquée, le courant capacitif devient rapidement négligeable et après un temps très court, le courant mesuré est seulement de nature faradique.

Ainsi la mesure du courant à la fin de l'impulsion permet donc une discrimination et une séparation entre courant faradique et courant capacitif [19].

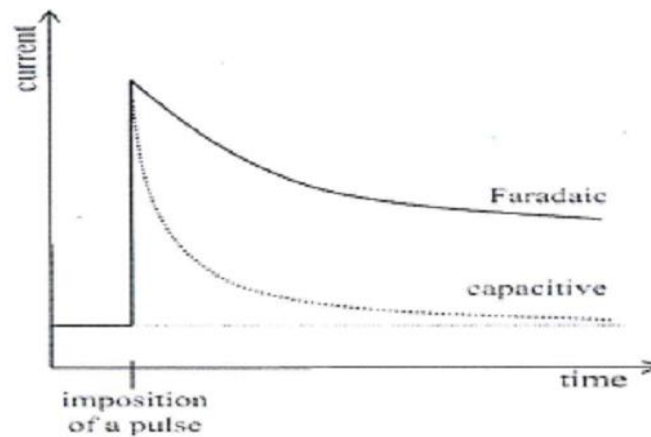


Figure I.7 : Schéma montrant les décroissances des courants faradique et capacitif après une impulsion de potentiel [21].

Selon la forme du signal de potentiel imposé, on distingue plusieurs techniques de voltampérométrie par impulsion:

Voltampérométrie par échelon (Staircase voltammetry ; SCV).

Voltampérométrie à impulsion normale (Normal pulse voltammetry ; NPV).

Voltampérométrie à impulsion différentielle (Differential pulse voltammetry ; DPV).

oltampérométrie à vague (onde) carrée (Square wave voltammetry; SWV).

I.5.4.1 Voltampérométrie par échelon

La voltampérométrie par échelon (Staircase voltammetry ; SCV) est la plus simple des techniques de voltampérométrie par impulsion, elle fut proposée par Barker (1966). La SCV est une technique où on impose à l'électrode de travail une rampe de potentiel en escalier composée d'une succession d'échelons de potentiel (step), de faible incrementation (ΔE_c) et de faible durée (t_s). Le courant est mesuré à la fin de chaque échelon où le courant capacitif aurait diminué jusqu'à une valeur négligeable devant le courant faradique. Le signal de SCV combine donc la séparation du courant capacitif et la vitesse relativement élevée de la LSV. Dans le voltampérogramme obtenu, le courant se présente sous forme sigmoïde dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution. La SCV converge vers la LSV pour les échelons de très faible hauteur ($< 5\text{mV}$) [19].

I.5.4.2 Voltampérométrie à impulsion normale

La voltampérométrie à impulsion normale (Normal pulse voltammetry ; NPV) est une technique inventée par Barker (1958) dans laquelle on impose à l'électrode de travail, à partir d'un potentiel initial (E ou E_{base}) où aucune réaction faradique n'a lieu, une succession d'impulsions (pulse), d'incrémentations constantes (ΔE_p) et de courte durée (t_p). Lorsque l'électrode de travail est portée à un potentiel proche du potentiel redox du système étudié, le réactif est converti en produit et à la fin de chaque impulsion, elle est remise au potentiel initial pour un temps d'attente (t_w) relativement assez long où le produit généré durant l'impulsion est transformé de nouveau en son réactif initial ce qui permet de renouveler les concentrations initiales à la surface de l'électrode de travail avant l'application de l'impulsion suivante. Le courant est mesuré à la fin de chaque impulsion permettant ainsi une élimination du courant capacitif et une mesure du courant faradique seul [21,22].

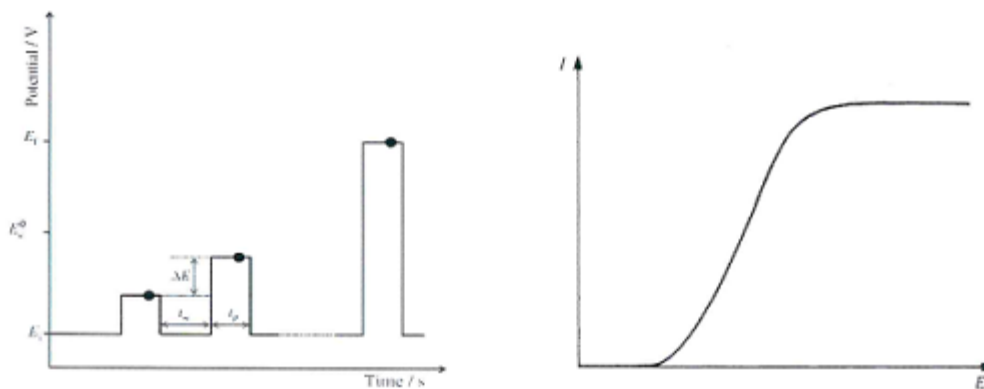


Figure I.8 : Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme obtenu dans la NPV.

Dans le voltampérogramme obtenu (Figure I.8), le courant se présente sous forme sigmoïde dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution.

Dans le cas simple d'un système redox réversible, le courant limite obtenu dans la NPV est donné par la relation [20]:

$$I_{lim} = \frac{nFAD^{1/2} C}{\pi^{1/2} t_p^{1/2}}$$

Avec

I_{lim} : courant limite(A),

t_p : durée d'impulsion (s), Les paramètres n , F , A , D , C ont la même signification que dans l'équation 6. Sa limite de détection est de l'ordre de 10^{-6} M.

I.5.4.3 Voltampérométrie à impulsion différentielle

La voltampérométrie à impulsion différentielle (Differential pulse voltammetry ; DPV) est une technique proposée par Barker et Gardner dans laquelle on applique à l'électrode de travail une impulsion (pulse), de hauteur (P_H) et de durée (P_w), surimposée à une rampe de potentiel en escalier (step), d'incrément de potentiel (S_H) et de durée (S_T) relativement longue. La DPV est caractérisée par des impulsions de forte hauteur et de courte durée surimposées à la fin de chaque incrément de potentiel. Le courant est mesuré deux fois: immédiatement avant l'impulsion, donnant un courant (I_1) et à la fin de l'impulsion, donnant un courant (I_2) puis la différence entre les deux courants ($\Delta I = I_2 - I_1$) est enregistrée en fonction du potentiel imposé. Dans le voltampérogramme obtenu (Figure I.9), le courant se présente sous forme de gaussienne dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution] 22[.

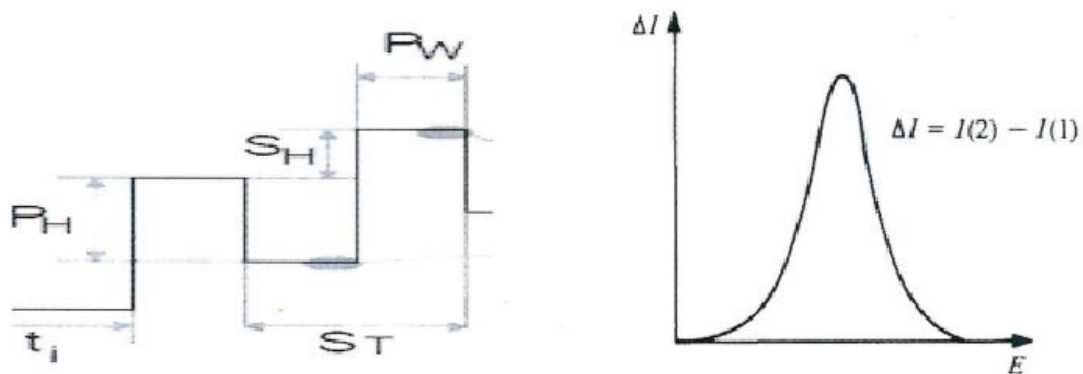


Figure I.9 : Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme obtenu dans la DPV.

Dans le cas simple d'un système redox réversible, le courant net de pic obtenu dans la DPV est donné par la relation [20] :

$$\Delta I_p = \frac{nFA D^{\frac{1}{2}} C^* \varphi}{\pi \pi^{\frac{1}{2}} t_p^{1/2}} \quad (I.13)$$

$$\Phi = \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \quad \sigma = \exp\left(\frac{nF \Delta E_p}{RT 2}\right)$$

Avec

ΔI_p : courant net de pic (A),

ΔE_p : hauteur d'impulsion (V),

t_p : durée d'impulsion (s),

Φ : fonction dont la valeur tend vers l'unité près du pic,

Les paramètres n , F , A , D , C ont la même signification que dans l'équation 6. Dans la DPV, le potentiel de pic (E_p) est relié au potentiel de demi-vague du système redox ($E_{1/2}$) ainsi qu'à la hauteur de l'impulsion imposée (AEP) par la relation:

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E_p}{2} \quad (\text{I.14})$$

Dans cette équation, le signe (-) pour une oxydation où le potentiel de pic est décalé vers les valeurs négatives par rapport à $E_{1/2}$ et le signe (+) pour une réduction où le potentiel de pic est décalé vers les valeurs positives par rapport à ($E_{1/2}$).

Pour une réaction idéalement réversible, la largeur de pic à mi-hauteur ($W_{1/2}$) est donnée par la relation:

$$W_{1/2} = \frac{90.4}{n} \quad (\text{I.15})$$

Ainsi, pour une réaction réversible à un seul électron, $W_{1/2}$ est égale à 90,4 mV et pour une réaction réversible à 2 électrons, $W_{1/2}$ est égal à 45 mV.

En pratique, la DPV est réalisée à une vitesse de balayage de potentiel faible (5-20 mV/s), des impulsions de hauteur 25-50 mV et une durée d'impulsion faible d'environ 50 ms. La DPV peut être utilisée dans l'analyse simultanée de plusieurs espèces électroactives et montre une bonne résolution où des pics séparés par 50 mV peuvent être mesurés. La nature des impulsions et la mesure différentielle de courant est à l'origine de sa grande sensibilité qui peut être de l'ordre de $10^{-7}M/10^{-8}M$ (1 ug/L).

I.5.4.4 Voltampérométrie à vague carrée

La voltampérométrie à vague carrée (Square wave voltammetry ; SWV) fut inventée par Barker (1952) puis modifiée par Osteryoung (1987). C'est une technique particulière de voltampérométrie par impulsion qui consiste à appliquer à l'électrode de travail une vague

carrée d'amplitude (P_H) surimposée à une rampe de potentiel en escalier d'incrementation (S_H) et de durée (S_T). Une période de la vague carrée comporte une impulsion aller et une impulsion retour et correspond (se confond) à la durée de la rampe en escalier (S_T). La durée d'une impulsion est alors ($P_W = S_T/2$) et la fréquence de la vague carrée est $f = 1/(2 \times P_W) = 1/S_T$. Le courant est mesuré deux fois dans chaque période de la vague carrée : à la fin de l'impulsion aller (direct) donnant un courant (I_1) et à la fin l'impulsion retour (inverse) donnant un courant (I_2) puis la différence de courant ($\Delta I = I_1 - I_2$) est enregistrée en fonction du potentiel imposé. Lorsque le potentiel imposé est proche du potentiel redox du système étudié, l'impulsion retour provoque la réaction inverse de celle produite durant l'impulsion aller.

Dans le voltampérogramme obtenu, le courant se présente sous forme de pic symétrique centré sur le potentiel redox formel du système redox et dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution [19, 22,23]

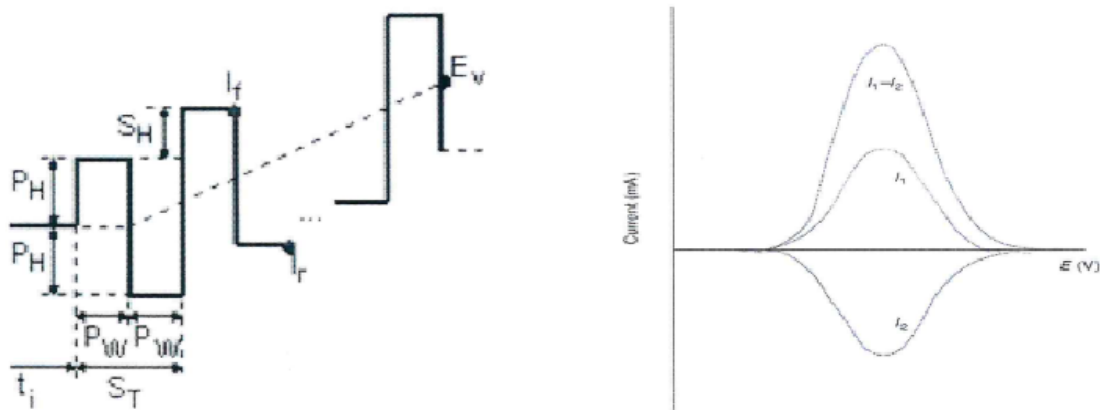


Figure I.10: Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme obtenu dans la SWV.

Dans le cas simple d'un système redox réversible, le courant net de pic obtenu est donné par la relation d'Osteryoung (1987) [20]:

$$\Delta I_p = \frac{nFA D^{\frac{1}{2}} C^* \Delta \Phi_p}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{I.16})$$

Avec

ΔI_p : courant net de pic (A),

t: durée d'impulsion (s),

$\Delta\Phi_p$: fonction courant net sans dimension qui dépend de (nS_H et nP_H) et sa valeur est proche de l'unité près du pic.

Les paramètres n , F , A , D , C ont la même signification que dans l'équation 6.

Dans la SWV, le potentiel de pic (E_p) se confond au potentiel de demi-vague du système redox ($E_{1/2}$):

$$E_p = E_{1/2} \quad (I.17)$$

Dans la SWV, les deux composantes (I_1 et I_2) (Figure I.10) peuvent être utilisées séparément pour l'analyse et la différence de courant AI résulte en un courant net plus grand que ses deux composantes du fait que les deux signaux sont de signes opposés, ce qui augmente la sensibilité de la SWV par rapport à la DPV, basée sur la différence de ses deux composantes positives. Le grand avantage de la SWV par rapport à la DPV est sa vitesse où des valeurs de l'ordre de 500 mV/s peuvent être atteintes permettant ainsi d'enregistrer un voltampérogramme complet en quelques secondes. Dans la SWV à grande vitesse, des réactions lentes telles que la réduction d'oxygène dissout engendre un courant faradique très faible et dans ce cas, l'élimination de l'oxygène par barbotage d'azote ou d'argon n'est pas toujours nécessaire pour l'obtention d'un bon signal dans le domaine de potentiel négatif. La SWV possède une limite de détection similaire à la DPV, de l'ordre de $10^{-7}/10^{-8}$. Les limites de détections des techniques voltampérométriques par impulsion (DPV et SWV) peuvent être augmentées grâce à l'utilisation des techniques par redissolution[] .

1.5.5 Voltampérométrie par redissolution

1.5.5.1- Définition

La voltampérométrie par redissolution (stripping voltammetry:SV) est une méthode électroanalytique utilisée avec succès principalement dans la détection de métaux lourds dissouts en solution à l'état de traces. Elle remonte aux travaux de Zbinden (1931) de détection du cuivre à faibles concentrations sur une électrode de platine et aux travaux de Kemula (1950) sur la HMDE [24].

La sensibilité élevée de la SV est due à l'étape de préconcentration/accumulation de la substance analysée sur l'électrode de travail qui est suivie par l'étape de détection proprement dite dans laquelle la substance accumulée est quantifiée. L'étape de préconcentration peut être réalisée par plusieurs méthodes [21]:

– Electrodeposition d'ions de métaux sur une électrode solide inerte;

- Réduction d'ions de métaux sur une électrode de mercure ;
- Précipitation de sels solubles de mercure (ou sels d'argent) sur une électrode de mercure (ou d'argent);
- Précipitation d'oxydes de métaux, hydroxydes et autres sels insolubles sur la surface d'électrodes de métaux nobles; -Adsorption de substances organiques électroactives;
- Adsorption de complexes d'ions de métaux avec des ligands organiques ;
- Complexation en surface d'ions de métaux ;
- Réactions d'échange d'ions sur des électrodes modifiées.

Historiquement les métaux lourds ont été détectés principalement sur les électrodes de mercure (HMDE, MFE) car ce dernier présente une surtension d'hydrogène élevée qui élargit son domaine cathodique de manière spectaculaire et présente une surface reproductible, facilement renouvelable, parfaitement lisse ainsi qu'une sensibilité élevée [19]. Sur une électrode de mercure, la SV comporte en général deux étapes distinctes, l'accumulation préconcentration et la détection par redissolution. Lors de l'étape d'accumulation, la solution est mise sous agitation afin d'améliorer le flux de diffusion. Lors de la deuxième étape de détection, l'agitation de la solution est arrêtée et l'ion en solution est quantifié par redissolution du composé, formé précédemment lors de la première étape, généralement par un balayage de potentiel.

L'étape d'accumulation peut être de nature électrolytique ou non-électrolytique (adsorptive) [24]:

–L'accumulation électrolytique est obtenue par réduction, sous circuit ouvert ou potentiel contrôlé, du cation métallique détecté sous forme d'amalgame sur l'électrode de mercure. Elle est suivie de la redissolution du métal réduit par sa réoxydation électrochimique réalisée grâce à un balayage de potentiel approprié.

–L'accumulation non-électrolytique (adsorptive) est utilisée alternativement pour les métaux qui ne sont pas susceptibles de dépôt électrolytique, pas facilement oxydés au cours de l'étape de redissolution ou donnant des pics d'oxydation chevauchants avec d'autres espèces cibles ou interférentes lorsqu'elles sont accumulées par électrolyse. Elle est obtenue principalement par addition dans la solution échantillon d'un ligand complexant sélectif possédant des propriétés tensioactives. Cette accumulation non-électrolytique est suivie de la réduction du cation métallique dans le complexe adsorbé (ou éventuellement par la réduction du ligand dans le complexe) puis de la redissolution grâce à un balayage de potentiel approprié.

La SV comporte plusieurs techniques : la voltampérométrie par redissolution anodique (anodic stripping voltammetry; ASV), la voltampérométrie par redissolution cathodique (cathodic stripping voltammetry; CSV) et la voltampérométrie par redissolution après adsorption (Adsorptive stripping voltammetry; AdSV). Sur le voltampérogramme obtenu, le courant de redissolution se présente sous forme de pic symétrique dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution. Le potentiel de pic redissolution est caractéristique du métal détecté [25].

I.5.5.2 Voltampérométrie par redissolution anodique

La voltampérométrie par redissolution anodique (ASV) est une technique extrêmement sensible utilisée avec succès pour la détection des cations métalliques tels que le plomb, cadmium, cuivre, zinc,... à l'état de trace sur électrode de mercure (HMDE ou MFE).

Dans l'étape d'accumulation, l'électrode de mercure est maintenue à un potentiel plus bas que le potentiel de réduction du cation à déterminer qui est ainsi réduit, concentré dans l'électrode de mercure sous forme d'amalgame et sa concentration augmentée par rapport à celle du cation au sein de la solution. L'étape de détection par redissolution est réalisée par un balayage de potentiel dans le sens positif selon un mode choisi (DPV, SWV) où le métal amalgamé est réoxydé et le cation métallique redissout loin de l'électrode de travail. Le courant généré lors de cette réoxydation est

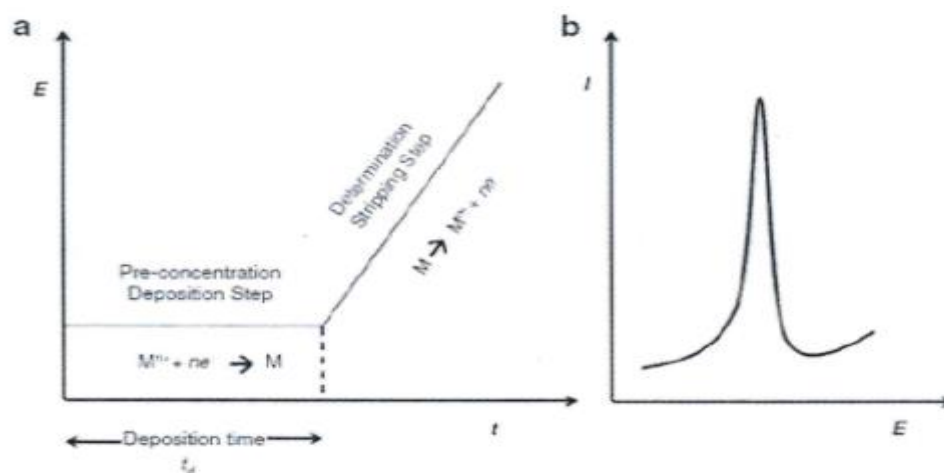
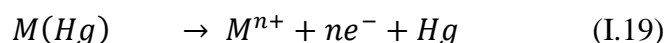


Figure I.11 : Schémas de potentiel appliqué et de voltampérogramme dans l'ASV[25].

Mesuré et utilisé dans la quantification du cation en solution (Figure I.11). Les deux étapes d'accumulation et de redissolution peuvent être décrites par les deux équations suivantes[45] :



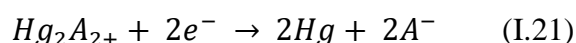
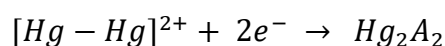
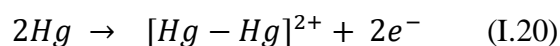


De nombreux exemples représentatifs de détection de métaux par l'ASV sur HMDE sont cités dans la littérature [19] : antimoine, cadmium, cuivre, plomb, thallium, ...L'ASV montre une limite de détection très basse de l'ordre de 10^{-10} M.

I.5.5.3 Voltampérométrie par redissolution cathodique

La voltampérométrie par redissolution cathodique (CSV) est l'image miroir de l'ASV. Elle est utilisée pour la détection d'anions inorganiques et espèces organiques sur l'électrode de mercure (HMDE ou MFE). Dans l'étape d'accumulation, l'électrode de mercure est d'abord maintenue à un potentiel suffisamment anodique et oxydant pour le mercure (du mercure élémentaire en mercure +I) permettant la préconcentration de l'anion détecté sous forme de sel peu soluble de mercure (+I), c'est à dire de l'ion $[Hg-Hg]^{2+}$.

L'étape de détection par redissolution est réalisée par un balayage de potentiel, dans un mode choisi (DPV, SWV), vers le sens négatif où le sel mercurique est réduit en mercure métallique et l'anion redissout. Le courant généré lors de cette réduction est mesuré et utilisé dans la quantification de l'anion en solution. Ces deux étapes de d'accumulation et de détection par redissolution peuvent être décrites par les équations suivantes [26]:

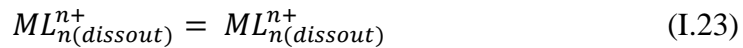
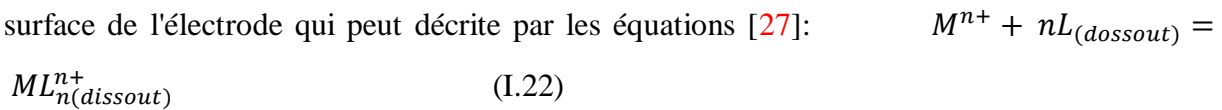


De nombreux exemples représentatifs de détection d'ions par la CSV sur HMDE sont cités dans la littérature [19] : iode, sélénium,.... La CSV est aussi utilisée pour la détection d'anions inorganiques tels que [26] : les ions halogénures (iodures, chlorures, bromures), cyanures et sulfures et de substances organiques telles que les thiols, les thioamides, les pénicillines, ... Elle montre une limite de détection très basse de l'ordre de 10^{-10} M.

I.5.5.4 Voltamperométrie par redissolution après adsorption

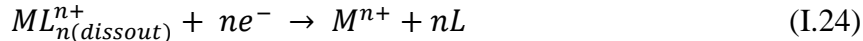
La voltampérométrie par redissolution après adsorption (ADSV) est une méthode de redissolution similaire à la SV sauf que l'étape d'accumulation ou préconcentration du soluté sur la surface de l'électrode de mercure (HMDE, MFE) est obtenue par adsorption. Le cation métallique est adsorbé sous forme complexée avec un agent complexant approprié introduit

dans la solution. Le ligand est introduit dans la solution pour permettre la formation du complexe de métal dissout dans solution suivi de l'adsorption physique de ce complexe sur la surface de l'électrode qui peut être décrite par les équations [27]:



Parmi les systèmes ligands/métaux cités dans la littérature, on trouve [47] : catéchol (Cu, Fe, Ge, Ga, Sb, Sn, U, V), cupferron (Sm, Tb, Tl), diméthylglyoxime (Co, Ni, Pd), 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (Al, As, Cd, Ni, Se, Zn), o-cresolphthalexon (Ce, La, Pr), 4-(2-pyridylazo) resorcinol (Bi, Tl, U), 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diéthylaminophénol (Bi, Cu, Fe, Nb, Tl, V), 8-hydroxyquinoline (Cd, Cu, Mo, Pb, U, In), solochrome violet RS (Al, Ba, Ca, Cs, Dy, Fe, Ga, Ho, K, Mg, Mn, Na, Rb, Sr, Tl, V, Y, Yb, Zr), thiocyanate (Cu, Nb, Tc), thymolphthalexon (Ba, Ca, Mg, Sr).

L'étape de détection et quantification est réalisée par la redissolution du complexe formé (redissolution du métal ou du ligand) sous l'effet d'un balayage de potentiel dans un mode choisi (DPV, SWV) et peut être décrite par l'équation [27] :



Le courant de pic de redissolution est directement proportionnel à la concentration du substrat en solution et la sensibilité dépend principalement du choix du ligand utilisé. Elle montre une limite de détection extrêmement basse de l'ordre $10^{-11} - 10^{-12} M$ (ng/L) tout à fait comparable à la GAAS et ICP-MS.

L'ASV permet le dosage d'un grand nombre d'éléments [19,26] : chrome, fer, nickel, platine, titane, uranium, zinc, ..., cadmium, cuivre, étain, aluminium, gallium, thorium, sélénium, germanium, ... L'ASV présente en particulier, des possibilités intéressantes pour la détection des éléments qui ne donnent pas d'amalgames [26]: fer, cobalt, nickel, titane, molybdène, tungstène, antimoine, vanadium, uranium, ... Il faut souligner que l'accumulation non-électrolytique (AdSV) sur l'électrode de mercure est aussi utilisée dans la détection de composés organiques électroactifs possédant des propriétés tensioactives qui sont adsorbés directement sur la surface de l'électrode de mercure et déterminés du fait du large domaine de potentiel négatif offert [21]:

Milieu acide : berbérine, bromazepam, caprolactame, dopamine, fenthion, paracetamol, ...

Milieu neutre : amethopterine, fenitrothion, nitrobenzène, probucole,...

Milieu basique : buprenorphine, carnosine, méthyl parathion, morphine, nogalamycin, noscapine. L'AdSV présente un grand intérêt pour l'analyse des traces dans le domaine pharmaceutique (dans les eaux et liquides biologiques) et le domaine des médicaments (dosage des traces de principes actifs: tranquillisants, antibiotiques, antiulcéreux, vitamines, hormones,...) [26]. Malheureusement ces électrodes de mercure sont actuellement interdites dans la plupart des pays à cause de la toxicité avérée du mercure.

I.5.5.5 Voltampérométrie par redissolution sur les CME

La détection des cations métalliques sur les autres électrodes de travail classiques (platine, GC,...) peut être réalisée par accumulation électrolytique (électrodéposition) des cations métalliques détectés sous forme de film mince de leurs métaux respectifs. Néanmoins, elle est généralement caractérisée par une faible sensibilité ainsi que par la présence de pics de redissolution anodiques difficiles à interpréter qui sont dus principalement à la formation facile de composés intermétalliques sur la surface de l'électrode de travail. Le cas le plus intéressant a été celui de l'électrode d'or utilisée dans la détection de quelques métaux lourds tels que le mercure et l'arsenic. Actuellement, la SV est principalement orientée vers les électrodes chimiquement modifiées (CME) où l'électrode de travail est modifiée en surface ou en volume avec un agent modifiant approprié capable de liaison avec le cation détecté afin d'améliorer sa sensibilité et sélectivité. Elle est principalement réalisée sur des CME à base de carbone (carbone vitreux, pâte à carbone) ou sur les nouvelles électrodes dites "green" [50]:

- Les GCE modifiées principalement en surface par un modifiant en film qui facilite l'accumulation des cations métalliques telles que les couches minces de métaux (mercure, bismuth, or, antimoine), polymères conducteurs (polyaniline, acétate de cellulose, Nafion), ligands organiques (éthers couronnes et EDTA), argiles et échangeurs d'ions.
- Les CPE modifiées principalement en surface par un film couche mince de métaux (mercure, bismuth et antimoine) ou modifiées en volume par des substances organiques (couronnes, calixarenes), résines ou échangeurs d'ions et argiles (montmorillonite et vermiculite).
- Les nouvelles électrodes métalliques de faible toxicité dites "green" à base de bismuth et principalement les électrodes à film de bismuth (bismuth film electrode : BiFE) introduite en 2000 et consistant en une couche mince de bismuth

électrodéposée sur une surface conductrice (métaux nobles, différentes formes de carbone) ou sur des matériaux polymériques (Nafion). Après le succès des électrodes de bismuth, des électrodes à film d'antimoine (antimony-film electrode : SbFE) ainsi que des électrodes à film d'étain (tin-film electrode : SnFE) ont été introduites et présentées comme des matériaux d'électrode sans mercure "mercury free" pour la détection des métaux en solution à l'état de traces. Comparées à l'électrode de mercure (HMDE, MFE), toutes ces électrodes présentent un désavantage identique qui est la limitation de leur domaine anodique puisque ces métaux de remplacement sont oxydés à des potentiels plus négatifs que le mercure.

Sur les CME, l'accumulation est principalement de nature adsorptive et a lieu par interactions électrostatiques (lorsque le modifiant est un échangeur d'ion ou une argile) ou par complexation (lorsque le modifiant est un ligand complexant). Le modifiant se lie aux cations métalliques dissouts qui seront ainsi accumulés sur l'électrode dans leur état oxyde natif. L'accumulation est suivie par la réduction potentiostatique des cations métalliques accumulés et d'une étape de redissolution par un balayage de potentiel approprié. L'accumulation des cations métalliques peut être aussi électrolytique dans le cas de CME "green" modifiées par des couches minces de bismuth, antimoine et étain et se présente alors sous forme d'alliage de ces éléments métalliques avec les cations détectés.

Chapitre II :

Techniques expérimentales

II.1- Introduction

L'analyse des métaux lourds à l'état de traces se fait essentiellement par spectroscopie d'absorption atomique, spectroscopie d'émission, analyses neutroniques, techniques chromatographiques ou électrochimiques. La spectrométrie d'absorption atomique consiste à mesurer l'absorption d'une radiation de fréquence spécifique caractéristique de l'élément à doser.

II.2- La spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1 fois par Walsh (1955).

AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie a dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non métaux).

Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).



Figure II.12 : l'appareille de spectrométrie d'absorption atomique

II.2.1- PRINCIPE

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution.

Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites.

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre: $E = h \cdot \nu$ est la constante de Planck et ν la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

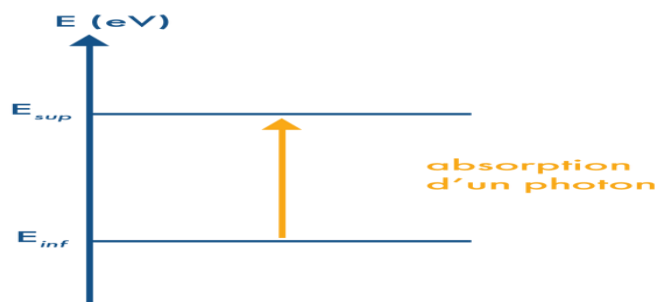


Figure II.2 : représente l'absorption des photons :

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser.

L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert.

S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

II.2.2-INSTRUMENTATION DE BASE

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source et d'une lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

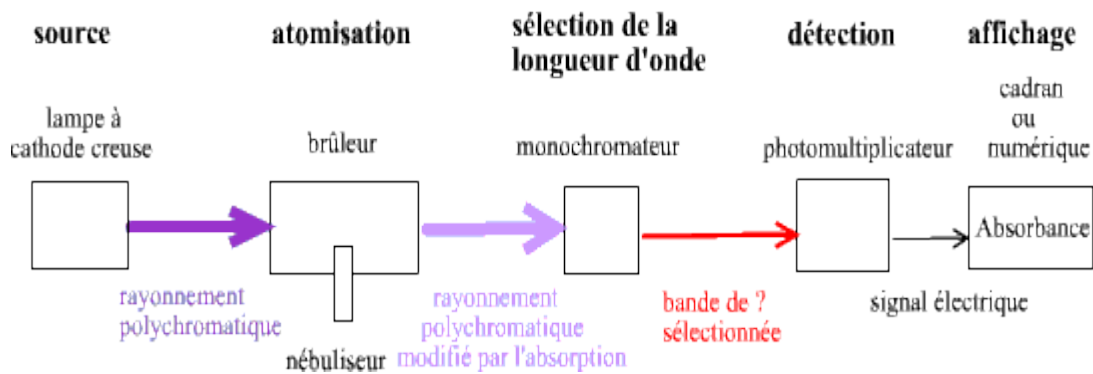


Figure II.3 : Schéma d'un appareil à double faisceau

- **La lampe à cathode creuse**

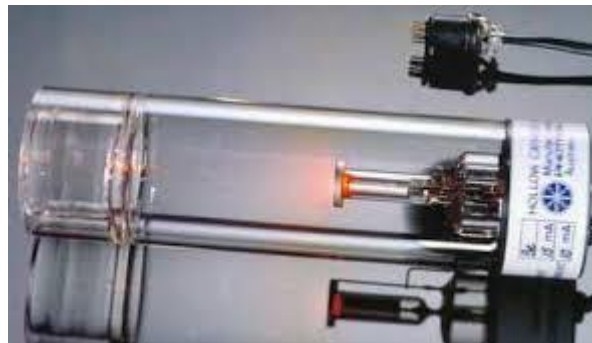


Figure II.4: La lampe à cathode creuse

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs: il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

- **Le nébuliseur**

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

- **La flamme-atomisation**



Figure II.5 : la flamme-atomisation de l'appareille AAS

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon. La lumière qui quitte la source n'est pas monochromatique. On obtient un spectre de raies contenant :

- les raies de l'élément à doser,
- les raies du gaz de remplissage dans la source,
- les raies d'éventuelles impuretés,
- les raies de l'atomiseur (flamme).

Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille.

▪ Le détecteur

Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Ce dernier mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. Il est relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition. On détermine :

Absorbance spécifique = Absorbance totale – Absorbance non spécifique

L'absorption spécifique est due à l'élément à doser (sur une raie). L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice.

Des mesures permettent la correction des absorptions non spécifiques.

II.2.3- PERTURBATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

Un élément est dosé par absorption de sa raie la plus intense. Cependant, plusieurs facteurs peuvent affecter la position des raies donc conduire à des dosages inexacts.

Les interférences perturbant l'analyse sont de quatre types :

- ✓ Chimique,
- ✓ D'ionisation,
- ✓ Physique,
- ✓ Spectrale.

Interférences spectrales (= absorptions non spécifiques)

Ces phénomènes ont leur siège dans la source d'atomisation et affectent la mesure spectrale d'absorbance de l'analyte :

- par superposition de raies : raie de l'élément à doser et raie appartenant à un autre élément
- par superposition d'absorbances provenant de molécules
- par la diffusion de la lumière incidente sur des particules solides ou liquides présentes dans l'atomiseur.

Elles se traduisent souvent par une translation de la droite d'étalonnage établie en milieu complexe, par rapport à celle obtenue en milieu simple (interférences additives).

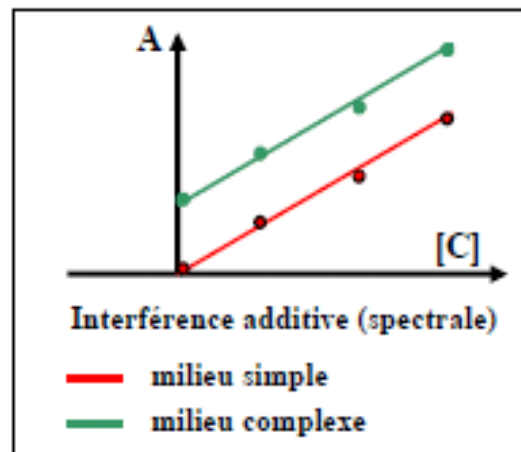


Figure II.6 :

Correction des interférences spectrales

Le rôle des correcteurs est de mesurer automatiquement les absorbances non spécifiques dues aux interférents en tout genre afin de les soustraire de l'absorbance. Lors des réglages préliminaires de l'appareil (c.à.d. en l'absence d'échantillon), il faut ajuster $\log I_0/I = 0$ si on veut obtenir une mesure correcte.

Interférences chimiques

Elles sont dues au fait que certains sels métalliques sont difficiles à atomiser, ou qu'ils forment des oxydes réfractaires dans la flamme. L'anion qui accompagne le cation que l'on dose joue un rôle important dans ce cadre :

Exemple : Le CaCl_2 est plus facile à atomiser, donc plus facile à doser que du Ca sous forme de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: phosphate tricalcique.

Donc, on n'utilise jamais l'acide phosphorique comme acide redissoudre les échantillons après minéralisation, car il forme des phosphates difficiles à atomiser.

Correction des interférences chimiques

Il faudra faire l'étalonnage et les dosages sous la même forme saline ; par exemple, si on dose du Ca dans CaCl_2 , on prendra CaCl_2 pour faire la gamme d'étalonnage.

Interférences physiques

Elles sont généralement liées aux propriétés physiques des solutions étudiées (changement de viscosité entre les étalons et les échantillons).

Si la solution dans laquelle on veut doser un métal donné renferme un ou plusieurs autres ions en concentration importante, quand on va provoquer la nébulisation de la solution dans une flamme, ces autres sels métalliques s'insolubilisent.

Il y a formation de petites particules qui vont physiquement provoquer des \Rightarrow perturbations, car ils dispersent la lumière.

Ce phénomène est appelé le scattering effect : effet de diffusion de la lumière par des particules qui s'insolubilisent dans la flamme.

Correction des interférences physiques

On fait une mesure à la longueur d'onde de la raie de résonance.

On a l'absorption atomique, et la diffusion de la lumière par les particules.

On se place à une longueur d'onde complètement différente de la raie de résonance :

Le métal n'absorbe plus.

Mais il y a toujours la diffusion de la lumière par les particules qui s'insolubilisent. On fait la différence des 2 mesures : d'où l'absorption du métal que l'on veut doser.

Les interférences chimiques et physiques entraînent **un changement de pente de** la droite par rapport à la droite d'étalonnage établie en milieu simple

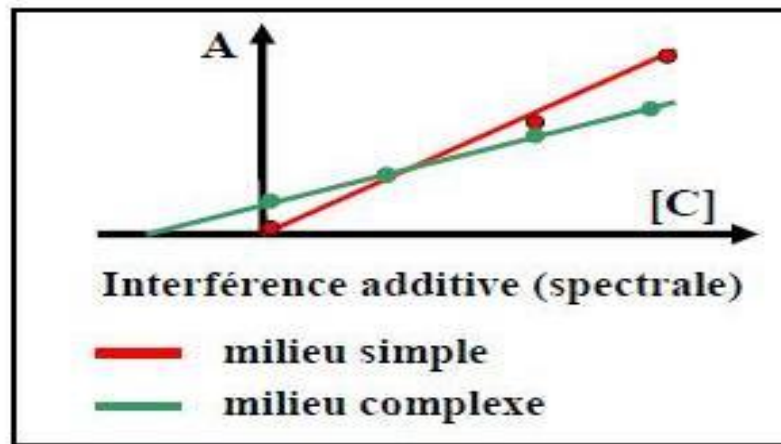


Figure II.7 :

Interférences d'ionisation

Les interférences d'ionisation se rencontrent lorsque l'analyte est un élément facilement ionisable, car tout atome qui s'ionise ne peut plus être dosé. On choisit donc des conditions de température qui permettent d'éviter l'ionisation.

Cependant, on ne peut pas toujours l'éviter : la présence d'un autre élément plus facilement ionisable modifie l'équilibre d'ionisation de l'analyte. Il peut être ajouté sciemment afin de diminuer l'ionisation de l'analyte (effet tampon) et donc accroître l'absorbance.

Correction des interférences d'ionisation

-Si on veut doser les alcalino-terreux (ex : Ca), pour éviter l'ionisation, on ajoute dans la solution à doser des éléments qui s'ionisent davantage (ex : un alcalin) Le Ca est protégé.

- Pour doser les alcalins, il existe un élément qui s'ionise plus facilement qu'eux : un sel de tantale.

Il y a protection de l'alcalin, car ce sel supporte l'ionisation

II.2.4- DOSAGE PAR ABSORPTION ATOMIQUE

La courbe d'étalonnage est déterminée de deux manières différentes :

- **Etalonnage direct** → matrice simple (un seul élément à doser)
- **Méthode des ajouts dosés** → matrice complexe ou inconnue

Remarques :

- S'assurer de la similitude de composition (solvant, concentration en acide, teneur en sels...) entre les solutions d'étalonnage et d'échantillons.
- Ne pas comparer des échantillons en solution organique à des étalons aqueux.

II.2.5 - QUELQUES APPLICATIONS

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs.

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages...). Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Elle permet aussi de quantifier les éléments métalliques en solutions (Gestion des déchets).

Citons quelques exemples :

- ✓ L'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques
- ✓ Le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- ✓ L'analyse des éléments traces pour identification des pierres
- ✓ La dégradation des verres • dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier
- ✓ L'analyse des eaux
- ✓ L'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques
- ✓ L'analyse des aliments et boissons,
- ✓ L'analyse des sols, engrais et sédiments
- ✓ L'analyse des produits industriels

Avantages : haute sensibilité, grande spécificité, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

Inconvénients : nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc...), nécessité d'avoir des concentrations assez faibles.

II.3- SWASV

II.3.1- Principe de la SWASV

La méthode SWASV utilisée comporte deux étapes: l'étape de préconcentration ou accumulation et l'étape de détection [28]

Dans l'étape de préconcentration, l'électrode de travail est placée sous potentiel à circuit ouvert (OCP) dans un bécher contenant 20 ml d'une solution diluée du cation analysé pendant un temps donné sous agitation constante pour assurer une accumulation (adsorption) optimale du cation dans la Maghnite, puis retirée, rincée à l'eau ultrapure et rapidement transférée dans la cellule électrochimique pour l'étape de détection.

Dans l'étape de détection, l'électrode de travail est placée dans une solution ne contenant pas de cation dissout et soumise à un potentiel cathodique approprié pendant un temps donné afin d'assurer la réduction des cations accumulés (lors de la première étape) puis un balayage de potentiel en mode vague carrée a été effectué du potentiel d'électrolyse à un potentiel plus élevé pour assurer la réoxydation (redissolution) des cations réduits pendant que le courant (la charge) est enregistré. Les courants de pic de redissolution ont été utilisés pour quantifier les métaux en solution après correction de la ligne de base. Les voltampérogrammes SWASV ont été enregistrés à température ambiante et répétés trois fois.

✓ Conditions expérimentales et appareillage

Les voltampérogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un potentiostat Biologic (SP-300) couplé à un ordinateur piloté par le logiciel EC-Lab à l'Instituto Universitario de Materiales de Alicante (iuma), Espagne et à l'université M. Bachir Ibrahim BBA (parties IV.3 et IV.4).

L'électrode développée (CPE/Maghnite-Na) a été utilisée comme électrode de travail dans une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant aussi une contre-électrode en fil de platine et une électrode de référence Ag/AgCl ou au calomel saturé (ECS) (parties IV.3 et IV.4). Le pH a été contrôlé par des pH-mètres Crison et WIW. La caractérisation et détection des cations de métaux lourds (cadmium et plomb) sur l'électrode (CPE/Maghnite-Na) développée dans ce travail a été menée par voltampérométrie cyclique (CV) et voltampérométrie par redissolution anodique en mode vague carrée (SWASV) respectivement température ambiante.

Chapitre III :

Résultats expérimentaux et discussion

1.3.2. Traitement préalable des échantillons et préparation des étalons

Préparation des étalons :

1- Les solutions mères :

o Pour le plomb :

On dispose de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) de masse molaire $M_{\text{PbX}} = 331,21 \text{ g.mol}^{-1}$ soit, 52,66% de Pb dans la masse de sel prélevée.

La limite de quantité de Pb acceptable dans les jouets est $0,18 \text{ mg.L}^{-1}$ (90 mg.kg^{-1}).

On crée une solution mère à la concentration 1 g.L^{-1} .

On pèse 189,9 mg de sel (donc 100 mg de Pb) et on les dilue dans 100 mL d'eau distillée.

mpesée exacte = 194,2 mg

2-Les solutions filles :

o Pour le plomb :

On veut une solution fil à la concentration 5 mg.L^{-1} .

On a un facteur de dilution $f = 200$.

On réalise les dilutions successives :

Fiole 1	Fiole 2	Fiole 3	Fiole 4	Fiole 5	
Pb en mg.L^{-1}	5	10	20	30	40

Préparation des échantillons :

Les masses d'échantillon à prélever pour réaliser les solutions étalons sont très faibles.

Pour avoir une plus grande précision, nous avons donc réalisé des dilutions. Voilà le protocole que nous avons suivi :

- Tout d'abord on prélève une masse d'échantillon à analyser de l'ordre de 100mg ; Nous avons gratté les jouets en bois et en plastique peint pour récupérer la peinture qui contient les métaux lourds

- Ensuite on met la solution dans l'acide nitrique concentré.

Minéraliser – c'est-à-dire la décomposer la partie organique – à l'aide d'une micro-onde. Filtrer si besoin les échantillons à la sortie du micro-onde, et mettre la solution dans une fiole jaugée de 50mL (on complète ensuite jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée).

- Passer les échantillons sur AAS.

Préparation de l'acide nitrique à 4%

On prélève 15 mL d'acide nitrique à 65% ($\rho = 1,4 \text{ g.cm}^{-3}$)

$$\rho = \frac{m}{v} \quad \text{d'où : } m = \rho \times v$$

$$\text{Donc : } m = 1,4 \times 15 \times 10^{-3} = 21\text{mg}$$

On cherche la masse réelle d'acide contenue puisque celui est à 65%

$$m_{\text{HNO}_3} = 65\% \times m = 13,65\text{mg}$$

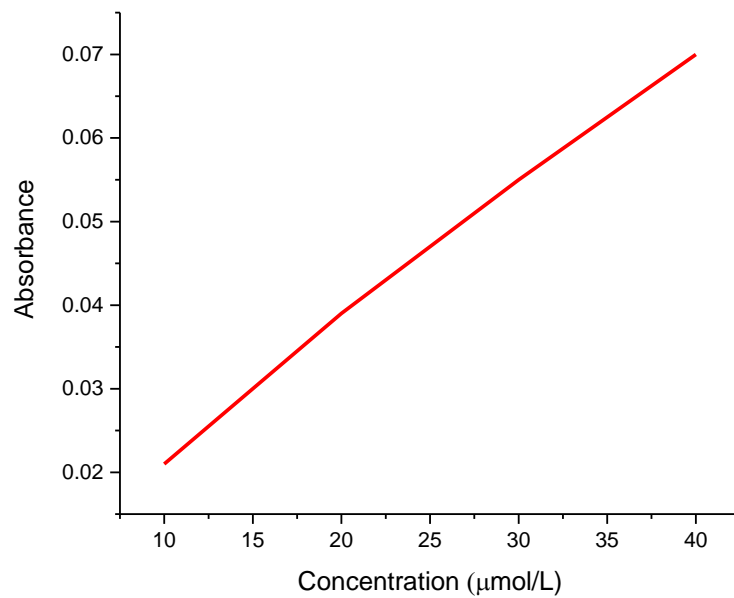
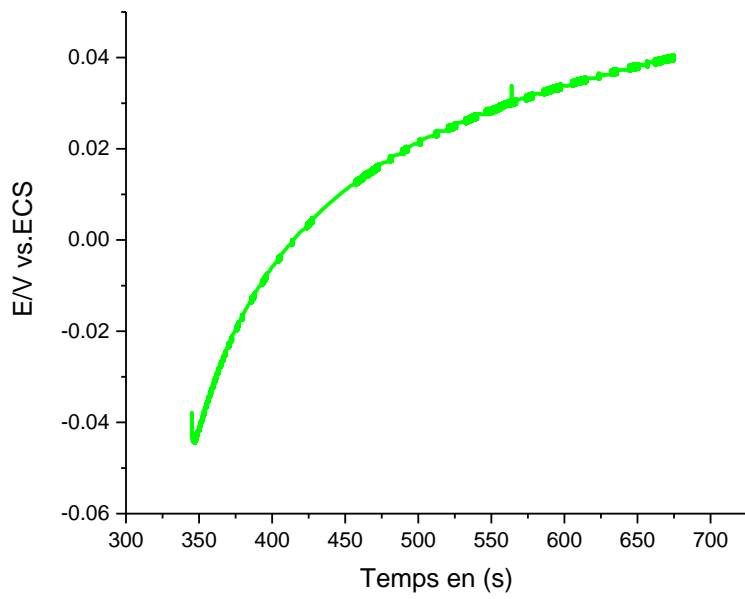
On cherche maintenant la masse d'eau à ajouter pour obtenir un acide à 4% :

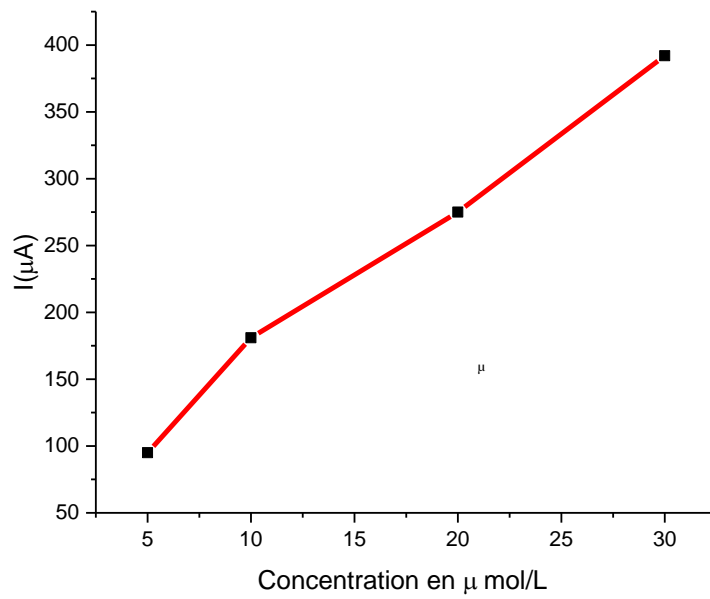
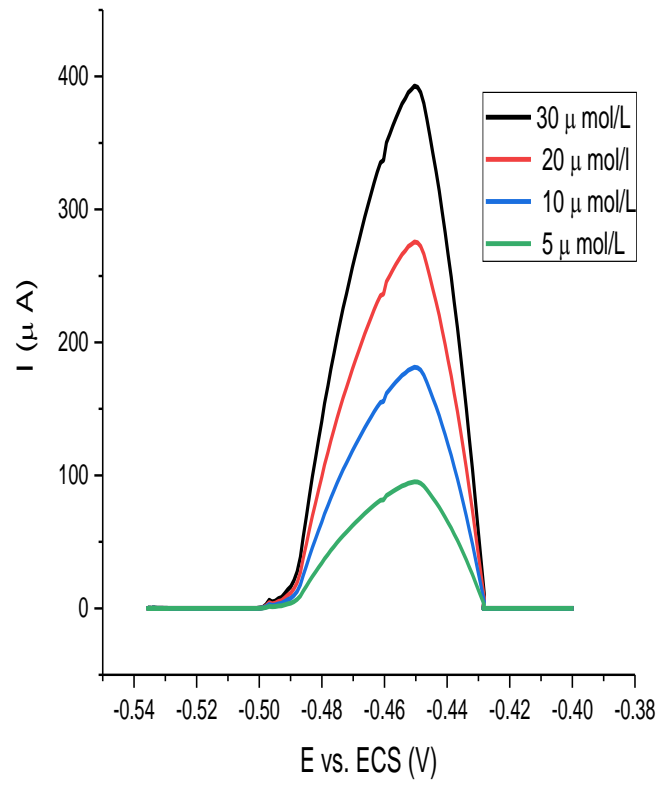
$$4\% = \frac{m_{\text{HNO}_3}}{m + m_{\text{eau}}}$$

$$m_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{HNO}_3} - 4\% \times m}{4\%}$$

On obtient $m_{\text{eau}} = 320 \text{ mg}$. On ajoute donc 320 mL d'eau aux 15 mL d'acide acétique pour obtenir notre solution à 4%.

On résulte les courbes suivantes :





Conclusion :

De par la nature dangereuse des métaux lourds, la réglementation au sein des jouets est très stricte .En effet, une quantité de métaux lourds trop élevée peut avoir des conséquences désastreuses dans l'organisme d'un enfant, allant du cancer aux troubles du développement cérébral ou de la reproduction.

Nous avons ainsi voulu vérifier que les fabricants de jouets respectent bel et bien cette réglementation en sélectionnant un lot de jouets pour enfants achetés au hasard dans plusieurs magasins différents. Après des essais répétitifs, nous pouvons juger que nos résultats ne pas fiables dus principalement aux interférences des matières organiques contenues dans les jouets et à la pureté du mercure.

Références bibliographiques

1. V. Laperche, M. C. Dictor, B. Clozel-Leloup et Ph. Baranger, "Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et sols pollués", BRGM/RP-52881-FR, 136p, (2004).
2. <https://substances.ineris.fr>, "plomb et ses dérivés inorganiques", INERIS - DRC-09-103112-08910C, (2016)
3. G. Flora, D. Gupta and A. Tiwari, *Interdiscip Toxicol.* 2012, Vol. 5(2): 47-58.
4. <https://web.unep.org/> "Principales conclusions scientifiques concernant le plomb" , United nations environnement programme, UNEP (2010).
5. www.who.int/mediacentre/factsheets/, " Intoxication au plomb et santé", (2017)
6. N. Ahalya, T.V. Ramachandra and R.D. Kanamadi, *Research Journal of Chemistry and Environment*, Vol.7 (4) Dec. (2003) 71-79.
7. M.G.A. Korna, J.B. de Andrade, D.S. de Jesus and V.A. Lemosc, *Talanta* 69 (2006) 16-24
8. S.L.C. Ferreira, J.B. de Andrade and M.G.A. Korna, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 358-367.
9. http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/legislation_en.html
10. Décret exécutif n° 11-219 du 10 Rajab 1432 correspondant au 12 juin 2011 fixant les objectifs de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau des populations.
11. Hulanicki, S. Geab and F. Ingman, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 63, No. 9, pp. 1247-1250, 1991.
12. J. Mocak, A. M. Bond, S. Mitchell and G. Scollary, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 69, No. 2, pp. 297-328, 1997.
13. P. Gründler, "Chemical Sensors-An Introduction for Scientists and Engineers". Springer (2007)
14. J. Janata, "Principles of Chemical Sensors", Springer 2^d ed. (2007)
15. C. M. A. Brett, *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 73, No. 12, pp. 1969-1977, 2001

16. A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, "Electrochemical dictionary ",2 . ed., Springer, Berlin, (2012).
17. P.T. Kissinger, W.R. Heineman, "Laboratory techniques in electroanalytical chemistry", Dekker (1996).
18. C.G. Zoski. "Handbook of Electrochemistry", Elsevier Science (2007).
19. J. Wang, "Analytical Electrochemistry", 3th ed, John Wiley and Sons (2006).
20. A.J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochimie: Principes, méthodes et applications" (1983).
21. F. Scholz, "Electroanalytical méthodes". 2nd ed. Springer (2010)
22. Christopher M. A. Brett, "Electrochemistry Principles, Methods, and Applications", (1993).
23. V. Mirceski, S. Komorsky-Lovric, M. Lovric, "Square Wave Voltammetry". Springer (2007).
24. D. Arrigan, M. Thompson, A. Economou J. Campo, S. Lunte, C. Kranz, R. Compton, A.O'Riordan, C. Banks, S. M. Reddy, "Electrochemical Strategies in Detection Science", RSC (2015)
25. S. A. Ozkan, J-M. Kauffmann, P. Zuman. "Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences", Springer (2015).
26. J. L.Burgot, "Méthodes électrochimiques d'analyse", Lavoisier (2012).
27. F. G. Thomas, G. Henze, "Introduction to Voltammetric Analysis, Theory and Practice" CSIRO Publishing (2001).
28. R.G.B Bouwe, I.K Tonle, S. Letaief, E. Ngameni and C. Detellier, *Appl. Clay Sci.*, 52(2011)258