

## Les développements récents de la polarographie

R. Guennelon

► **To cite this version:**

| R. Guennelon. Les développements récents de la polarographie. 10 p., 1968. hal-02858574

**HAL Id: hal-02858574**

**<https://hal.inrae.fr/hal-02858574>**

Submitted on 8 Jun 2020

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

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

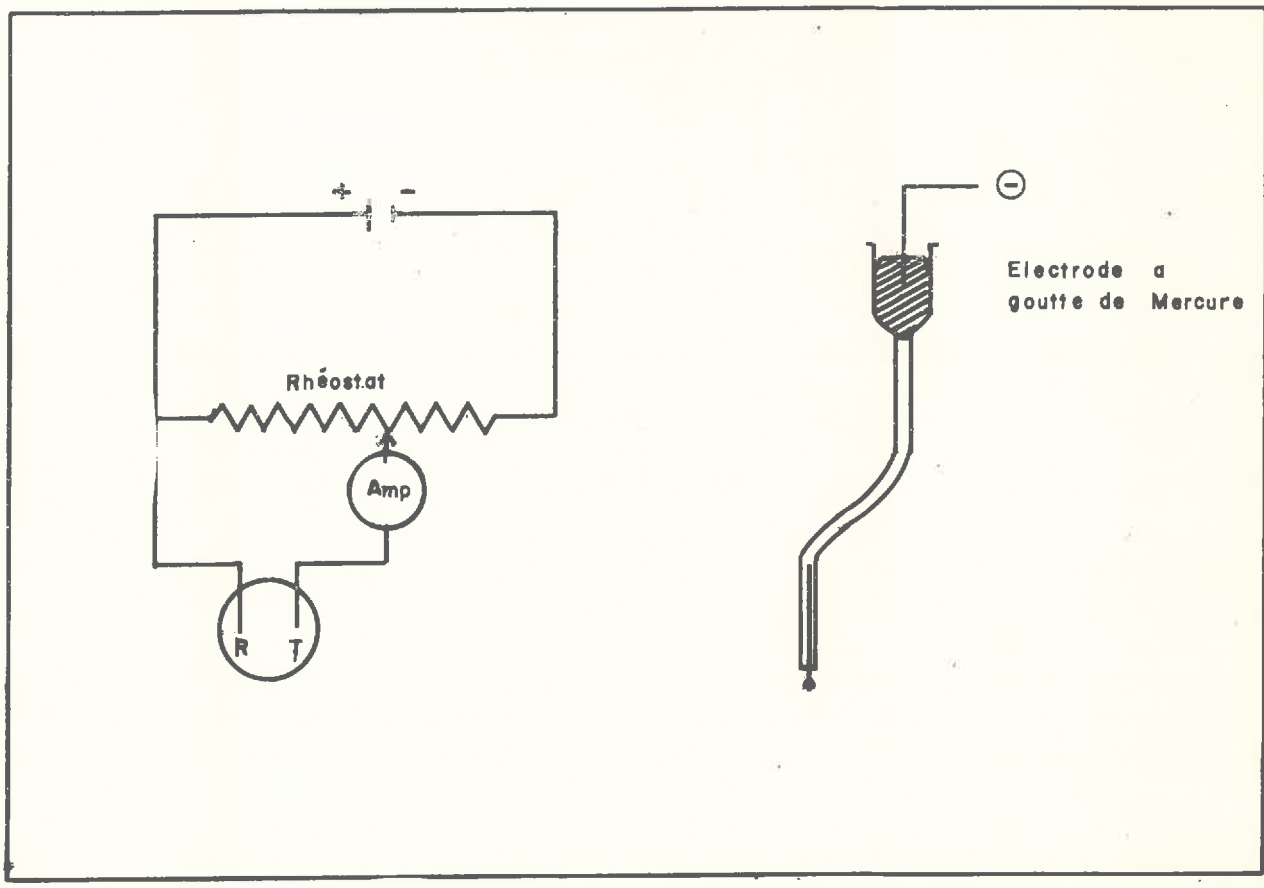
ANC 214

# LES DEVELOPPEMENTS RECENTS DE LA POLAROGRAPHIE

Par R. GUENNELON  
I.N.R.A., MONTFAVET - 84 FRANCE

## Principes élémentaires

La polarographie est une méthode électrochimique qui consiste à mesurer l'intensité d'un courant  $i$  traversant une cellule à deux électrodes lorsqu'on fait varier la tension  $E$  appliquée à ces deux électrodes.



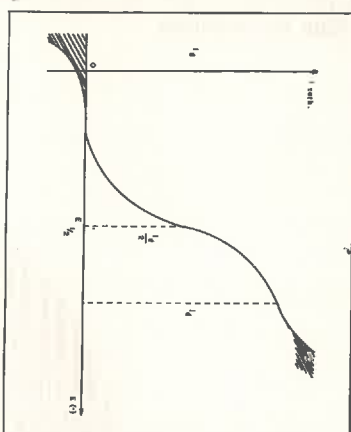
L'une des électrodes R est l'électrode de référence qui fixe le potentiel et l'autre T est dite électrode de travail (cathode). C'est généralement une électrode constituée par une goutte de mercure qui grossit, puis se détache ; la durée de vie de cette goutte ( $\Theta$ ) est de 2 à 4 secondes. La mesure du courant se fait à la fin de la vie de la goutte, juste avant qu'elle ne tombe du capillaire. L'électrode de référence (anode) est généralement l'électrode au carbone.

On appelle polarogramme la courbe  $i = f(E)$  obtenue en mesurant la valeur du courant  $i$  pour diverses valeurs de  $E$ .

Dans le cas d'une substance réductible Ox on a la relation



La cothode T fournit des électrons puisqu'elle est reliée au pôle négatif du générateur, électrons qui effectuent la réduction de « Ox ».



Le polarogramme obtenu constitue une vague polarographique, caractérisée par la valeur  $E_{1/2}$  correspondant à la moitié du courant maximum obtenu ;  $E_{1/2}$  est le potentiel de demi-vague, il est caractéristique d'un élément déterminé ; la valeur de  $d$  est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution.

On a, par exemple, les potentiels de demi-vague suivants :

$\text{Co}^{++} - 1,2 \text{ V}$  dans 0,1 M KCl

$\text{Mn}^{++} - 1,45 \text{ V}$  dans 5 N Ca Cl

$\text{Cu}^{++} - 0,22 \text{ V}$  dans 1 M MCl

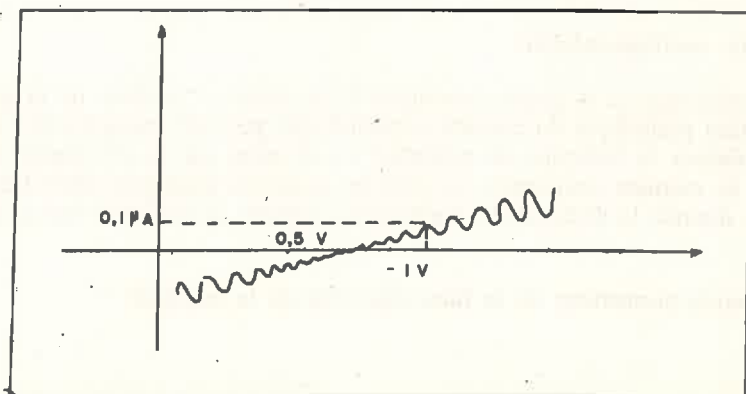
$\text{Cu}^{++} + 0,03 \text{ V}$  dans Acide citrique saturé

Il est évident qu'il faut, pour que deux éléments donnent naissance à deux vagues polarographiques distinctes, que leurs potentiels de demi-vague soient suffisamment différents. En polarographie classique, cette différence doit être de 0,1 à 0,2 V.

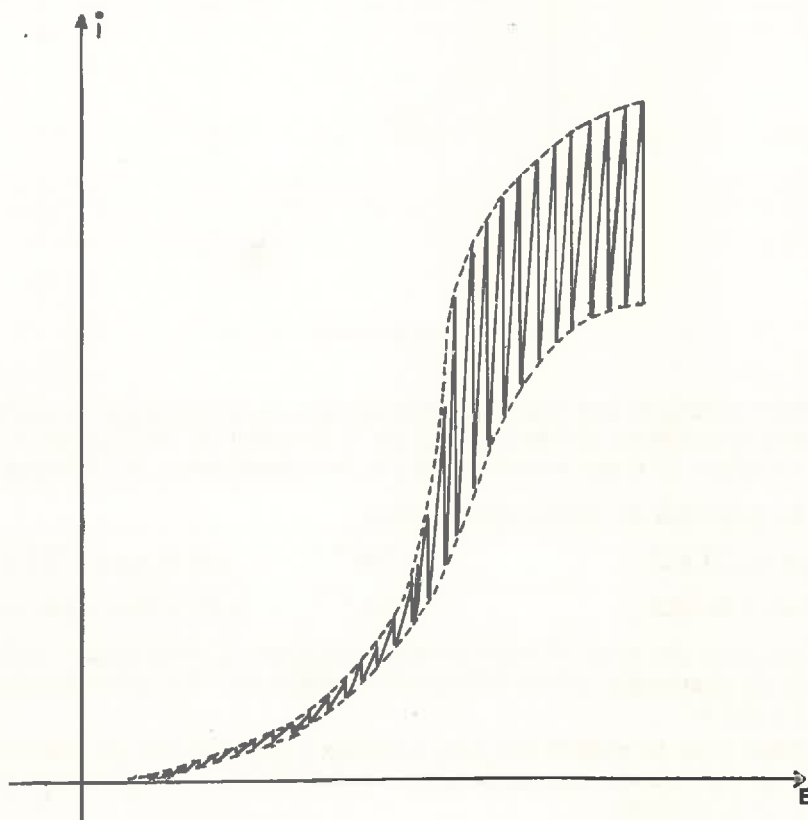
Cette méthode est valable pour la plupart des ions minéraux ; toutefois elle est limitée vers les potentiels anodiques par l'oxydation du mercure de l'électrode (O à + 0,5 V), vers les potentiels cathodiques par la réduction des ions  $\text{H}^+$  (- 2 V environ).

Elle peut donc permettre de caractériser et d'étudier tous les éléments donnant des réactions d'oxydo-réduction entre - 2 V et + 0,5 V. La composition de l'électrode de base (Cl K,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$ , etc.) permet de modifier de 0,5 à 1 volt, ces limites. De même l'emploi de solvants organiques permet d'élever la limite supérieure des potentiels anodiques.

Si l'on diminue la concentration, l'intensité  $i$  est de plus en plus difficilement mesurable. On peut concevoir l'utilisation d'appareils de mesure de plus en plus sensibles, mais, dès lors, la ligne de base s'éloigne de l'horizontale et l'on amplifie également des effets parasites. Ils sont dûs, d'une part aux impuretés du solvant, l'autre part à un courant dit de capacité qui résulte du fait que la surface de séparation solution-goutte de mercure peut être considérée comme un condensateur dont la surface varie avec celle de la goutte, et la charge, avec le potentiel appliqué.



Lorsque le courant de réduction se rapproche du courant capacitif résiduel, la substance n'est plus détectable, cela se produit pour des concentrations de l'ordre  $10^{-5}$  M (soit pour les éléments de poids atomique voisin de 50, une concentration limite de 0,5  $\mu$ /ml.). Cette concentration ne pourrait être mesurée qu'avec une importante erreur, ce qui a amené les chercheurs à élaborer d'autres techniques que nous ferons plus loin. Dans la pratique, alors que l'on fait varier de façon continue le potentiel, un enregistreur trace la courbe  $i = f(E)$ , dont les irrégularités sont provoquées par la chute successive des gouttes de mercure ; la courbe définitive est le lieu géométrique de tous les maxima.



Disons enfin, sans entrer dans le détail, que la réaction électrochimique d'oxydo-réduction, n'est pas la seule réaction constituant le courant d'électrolyse, mais que d'autres phénomènes peuvent être utilisés à des fins analytiques.

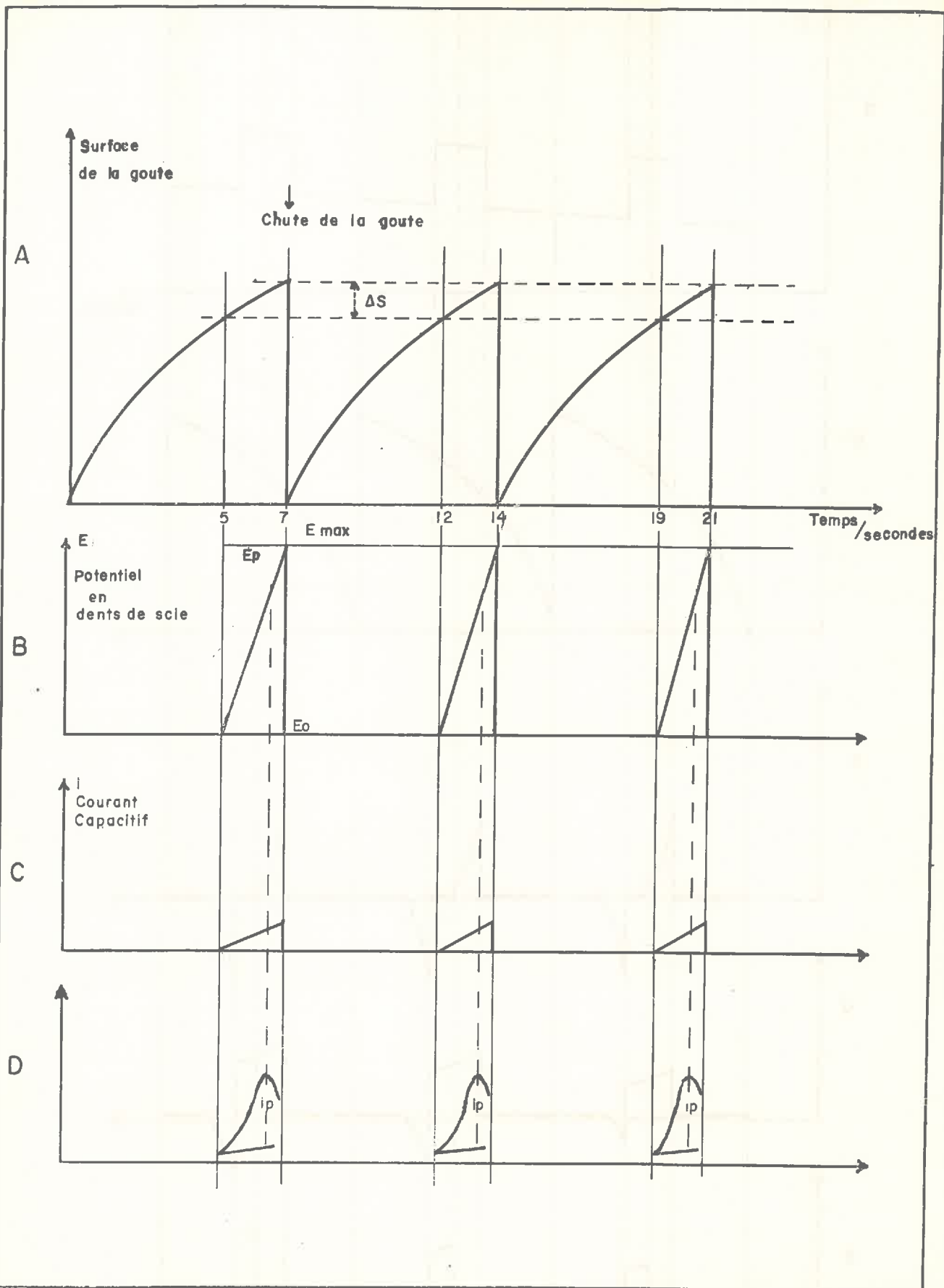
#### *Développement des méthodes polarographiques*

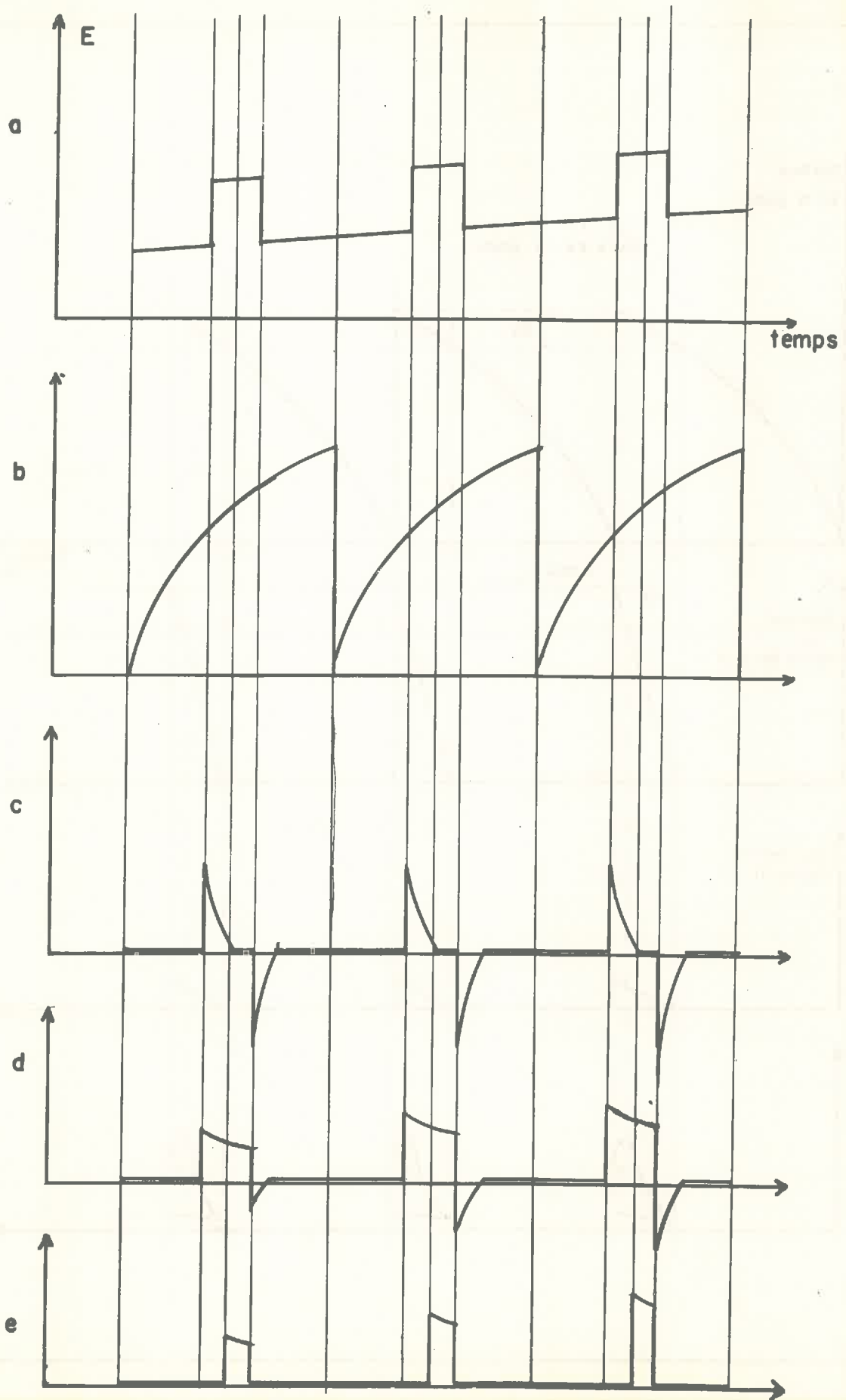
Nous allons examiner maintenant quelques méthodes dérivées de la polarographie classique et dont les caractéristiques ont été étudiées en vue d'en améliorer la sensibilité.

##### 1°) *Polarographie oscillographique*

On a vu que la croissance de la goutte (variation de surface) et la chute de la goutte (rupture de courant) entraînaient une variation périodique du courant capacitif qui pouvait masquer la vague polarographique. On a donc eu l'idée de réaliser le balayage de potentiel au moment où la croissance de la surface de la goutte est la plus lente et à ce moment seulement. Le courant capacitif augmente alors très peu, mais de façon régulière ; il a fallu, étant donnée la brièveté du phénomène, utiliser la méthode rapide de visualisation qu'est l'oscillographie.

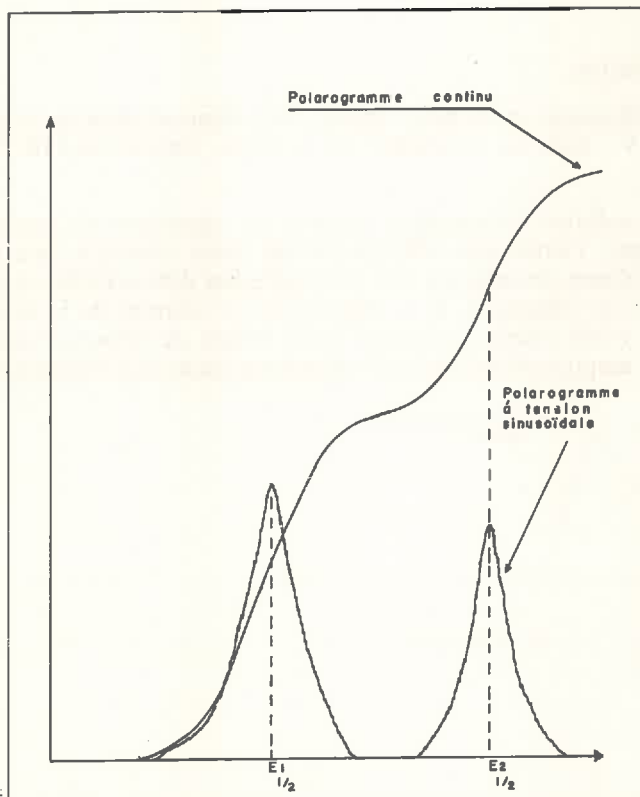
Les schémas suivants permettent de se faire une idée de la méthode :





### 2°) Polarographie à tension sinusoïdale surimposée (Sine wave polarography)

Cette technique consiste à surimposer à la tension variable continue, une tension alternative de faible amplitude (5 à 50 m V). Grâce à un système de filtrage, on ne mesure que le courant alternatif de diffusion, dont on montre que l'amplitude est maximale lorsque  $E = E_{1/2}$ ; on obtient alors des pics de hauteur proportionnelle à la concentration des éléments en cause.

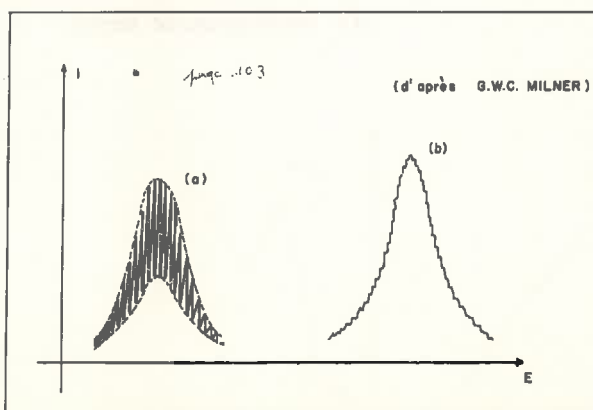


Polarogramme continu  
Polarogramme à tension sinusoïdale

Si on effectue certaines améliorations sur lesquelles il est difficile de s'étendre, on arrive à des limites de détection de  $10^{-6}M$  avec un pouvoir de résolution de 40 m V environ. On peut doser des éléments dans des rapports de concentrations de 1 à 100, voire même de 1 à 1000. La précision est de l'ordre de 5 % pour  $10^{-6}M$ , 1 % pour des concentrations supérieures à  $10^{-5}M$ .

### 3°) Polarographie à tension carrée (Square wave polarography)

Dans cette méthode, on surimpose à la tension croissante continue une tension alternative carrée ou plus exactement très légèrement trapézoïdale afin de compenser l'augmentation du courant capacitif résiduel dû à la croissance de la goutte. Comme pour la méthode précédente, grâce à un filtre de fréquence, on ne mesure que la partie alternative qui est maximale pour  $E = E_{1/2}$ .



(d'après G.W.C. MILNER)

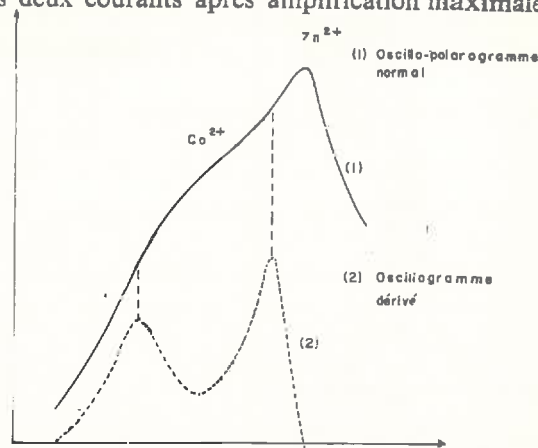
On synchronise le cycle de formation des gouttes à l'application d'une série de dents de scie de potentiel. Le courant capacitif est alors approximativement linéaire ( $\Delta S$  petit) et fonction de la variation  $E_0 - E_{Max}$ . On obtient donc pour chaque goutte une courbe  $i = f(E)$  dont le maximum  $i_p$  correspond à l'équilibre entre la vitesse de diffusion des ions arrivant à la cathode et la vitesse de la réaction qui croît avec le potentiel appliqué. On démontre que ce maximum (pour une réaction d'oxydation, ce minimum) se produit pour un potentiel :

$$E_p = E_{1/2} - 1,1 \frac{R.T}{n F}$$

et que le courant  $i/p$  est proportionnel à la concentration.

La sélectivité est meilleure qu'en polarographie classique et on peut séparer deux éléments dont les potentiels de demi-vague  $E_{1/2}$  ne diffèrent que de 70 mV, mais la sensibilité est à peine supérieure ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  M).

Si l'on arrive technologiquement à réaliser deux cellules d'électrolyse montées en opposition et parfaitement synchronisées, l'une contenant la solution à doser, l'autre une solution témoin aussi identique que possible à la première mais ne contenant pas l'élément à doser, on effectue une polarographie différentielle en mesurant la somme algébrique des courants d'électrolyse. Les schémas a, b, c, représentent le courant de la cellule de mesure contenant  $Sn^{++}$  en milieu HCl 5 N (0,05 ppm), le courant de la cellule de référence contenant HCl 5 N, la différence des deux courants après amplification maximale (Southern Analytical Instruments, cité par ROBIN).

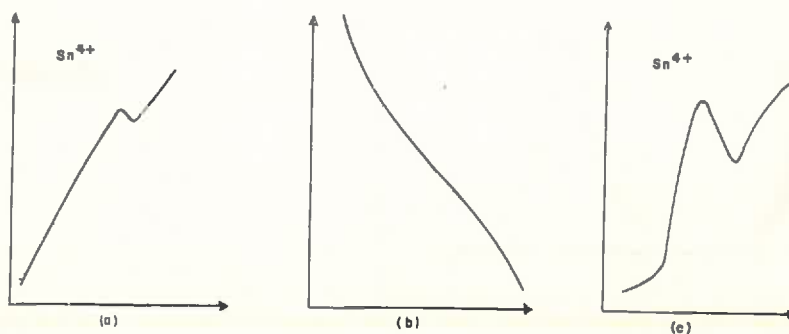


On parvient ainsi à des limites de détection de l'ordre de  $10^{-7}$  M, soit des limites de sensibilité de  $10^{-6}$  à  $5 \cdot 10^{-7}$  M (0,05 à 0,025 ppm).

On peut encore, par un montage électrique, enregistrer non la courbe  $i = f(E)$  mais sa dérivée  $\frac{di}{dE} = g(E)$

il suffit pour cela de décaler légèrement (10 à 30 mV) le courant des deux cellules. La sensibilité est alors 3 à 4 fois plus grande : on peut donc approcher la valeur de 0,01 ppm.

- (1) oscillo-polarogramme normal
- (2) oscillogramme dérivé





Pour éliminer des oscillations trop importantes (a), on ne mesure le courant qu'à la fin de la vie de la goutte (b).

La sensibilité est très importante :  $4,10^{-8}$  M pour des réactions de réduction réversibles (environ 0,004 ppm) avec des rapports de concentration pouvant aller jusqu'à 1 à 50.000. Par contre, actuellement encore l'appareillage est coûteux, le maniement en est délicat, et il nécessite, pour atteindre la limite des performances, des concentrations élevées en électrolyte support de très grande pureté.

#### 4°) Polarographie à impulsions (Pulse polarography)

Cette méthode développée par BARKER et GARDNER (1960) permet de reculer encore les limites de détection. Elle consiste à envoyer au cours de la vie de la goutte une impulsion carrée de fréquence beaucoup plus faible donc, que précédemment et de plus longue durée, pendant 1/25 seconde environ. Bien entendu cette impulsion se surimpose à la variation continue de la tension d'électrolyse ; la mesure de « i » s'effectue pendant la seconde moitié de l'impulsion. Les schémas a, b, c, d, e, illustrent les divers phénomènes.

- a) Tension continue variable et impulsions surimposées.
- b) Variations de la surface de la goutte et du courant capacitif parasite dû à ces variations.
- c) Courant capacitif dû aux impulsions.
- d) Composante alternative du courant d'électrolyse.
- e) Courant mesuré.

La sensibilité atteint  $10^{-8}$  M pour les systèmes réversibles (environ 0,001 ppm) et  $5, 10^{-8}$  M pour les systèmes irréversibles. Le pouvoir de résolution est de 50 m V pour des impulsions de 35 m V, de 30 m V pour des impulsions de 7 m V, mais avec une sensibilité cinq fois plus faible. On peut tolérer des rapports de concentration allant jusqu'à 1 : 10.000.

Il s'agit donc de la méthode directe la plus sensible ; elle est rapide, assez facile à utiliser, mais nécessite un matériel assez coûteux.

#### 5°) Polarographie par redissolution anodique (Anodic stripping Analysis)

Si l'on réalise une goutte de mercure à vie très longue (80 à 120 secondes), on peut pendant un premier temps en inversant le sens du courant, effectuer une électrolyse à potentiel constant : un dépôt métallique se forme alors à la surface du mercure, augmentant ainsi localement la concentration des ions à doser. Si l'on effectue ensuite sur cette goutte, une mesure de polarographie oscillographique, on amène cette technique à une limite de sensibilité de  $10^{-8}$  M. On peut aussi effectuer sur des gouttes successives un essai polarographique à tension carrée et dans ce cas, on peut atteindre et même dépasser la limite de  $10^{-9}$  M (0,1 partie par milliard).

DONADEY et ROSSET sont même arrivés à une limite de sensibilité meilleure que  $10^{-11}$  M (environ 1 partie pour 10.000 milliards). Il est bien évident qu'à ce stade, la purification des réactifs est obligatoire et que, de toutes façons, ces performances dépassent les exigences de la chimie traditionnelle et en particulier de la chimie agricole.

On trouvera dans l'excellent livre publié sous la direction de J. ROBIN (Introduction aux méthodes électrochimiques - Masson et Cie Edit. - Paris 1967) une vue d'ensemble des principes et méthodes de la polarographie ainsi qu'une abondante bibliographie.

x  
x    x

Nous allons cependant donner l'analyse successive de quelques articles concernant la chimie agricole à titre d'exemples :

NANGIOT (Paul) - Le dosage oscillopolarographique des oligo-éléments métalliques dans les végétaux. (J. of Electronal. Chem. 7) (1964).

Il s'agit d'un article général passant en revue les techniques de minéralisation, de séparation et d'enrichissement. Il traite du dosage du Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn ; il signale également les possibilités d'utilisation pour B et Se.

*NICHOLS et ROGERS* - Détermination of Small Amounts of Molybdenum in Plants and Soils. (Indus. and Engineering Chemistry. Vol. 16, N° 2) (Févr. 1964).

Cet article ancien n'établit pas la supériorité de la polarographie oscillographique sur la colorimétrie et la spectrographie.

*JOHNSON et ROBINSON* - Analytical Application of the Polarography of Molybdenum. Anal. Chemistry. Vol. 24, N° 2, Février 1952.

Ces auteurs, au contraire, obtiennent des limites de détection de  $4 \times 10^{-7} M$  soit environ 0,01 ppm.

*HINSVARK, MOUFF, WITTEWER et SELL* - Polarographic determination of Zinc in Plants Materials (Anal. Chemistry, Vol. 26, N° 7, Juillet 1954).

La méthode est rapide et par utilisation de la polarographie classique on dose très faiblement 10 ppm de Zinc.

*VERDIER, STEYN et IVE* - Determination of Zinc in Plants and Soils (Agric. and Food Chemistry 1955, 5).

La comparaison avec les méthodes colorimétriques est en faveur de la polarographie, la même manipulation pouvant servir à la détermination du Cu, Ni, Mn, et Co.

La polarographie est une technique présentant de multiples aspects ; son utilisation en chimie agricole n'a pas été encore totalement exploitée, en fonction des progrès récents des principes et de la technologie électronique. Elle se place avec l'analyse par activation parmi les méthodes les plus efficaces pour les dosages de traces.

