

POLAROGRAPHIE A GOUTTE DE MERCURE

But du TP : - Doser dans un échantillon de sol les traces de cadmium

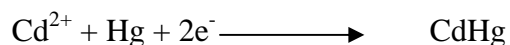
- Déterminer la limite de détection du cadmium

1. Principe et appareillage

Nous disposons pour notre TP d'un stand de mesure polarographique ainsi que d'un logiciel d'acquisition des données. Nous utiliserons la polarographie à goutte de mercure. On place le réservoir de mercure à 60 cm en hauteur de la pailasse. On vérifie qu'il n'y a pas de bulle d'air dans le flux de mercure afin de ne pas perturber la chute des gouttes de mercure.

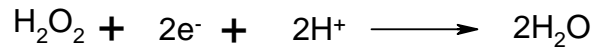
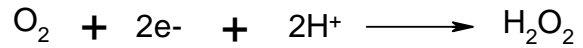
Nous réglons notre appareil de façon à faire varier notre potentiel de -200 mv à -1400 mv. L'incrément de notre potentiel est d'un millivolt. Notre domaine d'intensité est réglé sur 1µA. Enfin, l'intervalle entre chaque goutte est de 0,1s. Notre montage est équipé d'une électrode de référence et une électrode auxiliaire. Les gouttes de mercure sont notre électrode de travail.

L'équation bilan de notre réaction est la suivante :



Nous obtenons alors un amalgame de métaux. Cependant la quantité de matière réduite étant très faible, nous pouvons recommencer plusieurs fois l'analyse sur une même prise d'essai.

Avant chaque analyse, nous éliminerons l'oxygène dissous dans la solution. En effet celui-ci présente deux vagues de réduction.



Les vagues de ces équations se situent pour un potentiel de -500 mv à -1200 mv, ce qui rend complètement inutilisable notre polarogramme. C'est pourquoi, il est donc nécessaire de l'éliminer par barbotage d'azote dans la solution pendant 10 minutes.

Une fois ces paramètres réglés, il ne reste plus qu'à ce familiariser avec les diverses commandes du logiciel d'acquisition des données qui permettent de lancer l'analyse.

2. Résultats

- Courbe d'étalonnage et préparations des échantillons

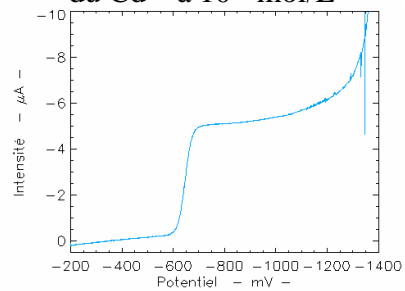
Nous préparons trois solutions étalons de cadmium à partir d'une solution mère à 0,01 mol/L. Dans chaque solution, nous introduisons 25ml d'acide chlorhydrique 2N qui nous sert d'électrolyte de support.

Nous y ajoutons 3 ml de gélatine (substances fortement adsorbable) afin d'éviter les maxima présents lorsque nous utilisons un électrolyte à forte concentration et un débit de mercure important.

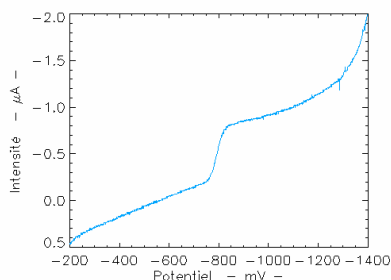
Nous voulons tracer la courbe $\log(h)=F(\log C)$, où H est la hauteur des vagues et C la concentration.

Nous obtenons les polarogrammes suivants :

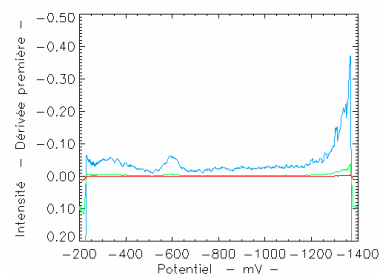
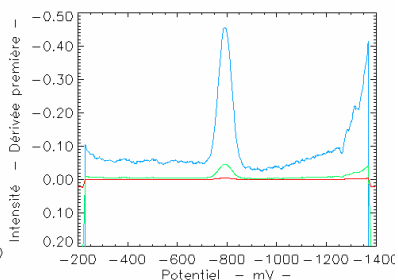
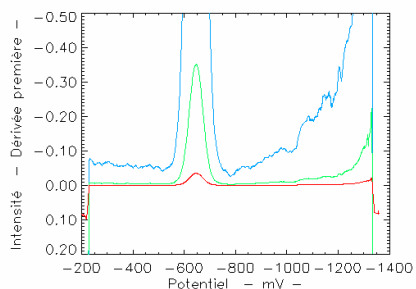
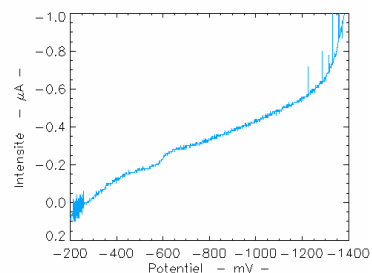
Courbe intensité potentiel
du Cd^{2+} à 10^{-3} mol/L



Courbe intensité potentiel
du Cd^{2+} à 10^{-4} mol/L

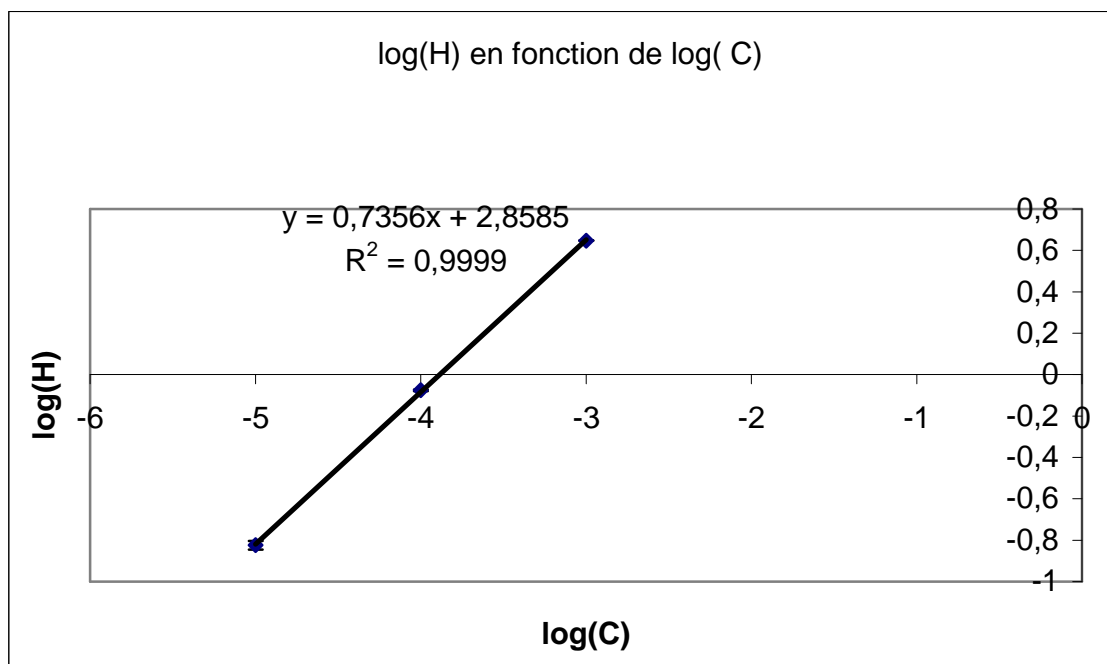


Courbe intensité potentiel
du Cd^{2+} à 10^{-5} mol/L



Les résultats obtenus sont les suivants :

C en mol/L	h en μA	log c	log h
0,001	4,44	-3	0,64738230
0,0001	0,84	-4	-0,0757207
0,00001	0,15	-5	-0,8239087



$h+\Delta h$	$h-\Delta h$	$-\Delta h$	$+\Delta h$
0,646674	0,648090687	0,00070887	0,00070772
-0,0794807	-0,07199292	0,00376007	0,00372779
-0,8453971	-0,80343357	0,02148845	0,02047516

L'incertitude calculée avec excel est relativement faible, en effet le tableau ci-dessus nous montre que la valeur Δh est très faible par rapport à notre hauteur du saut de potentiel.

- Préparation de notre solution inconnue

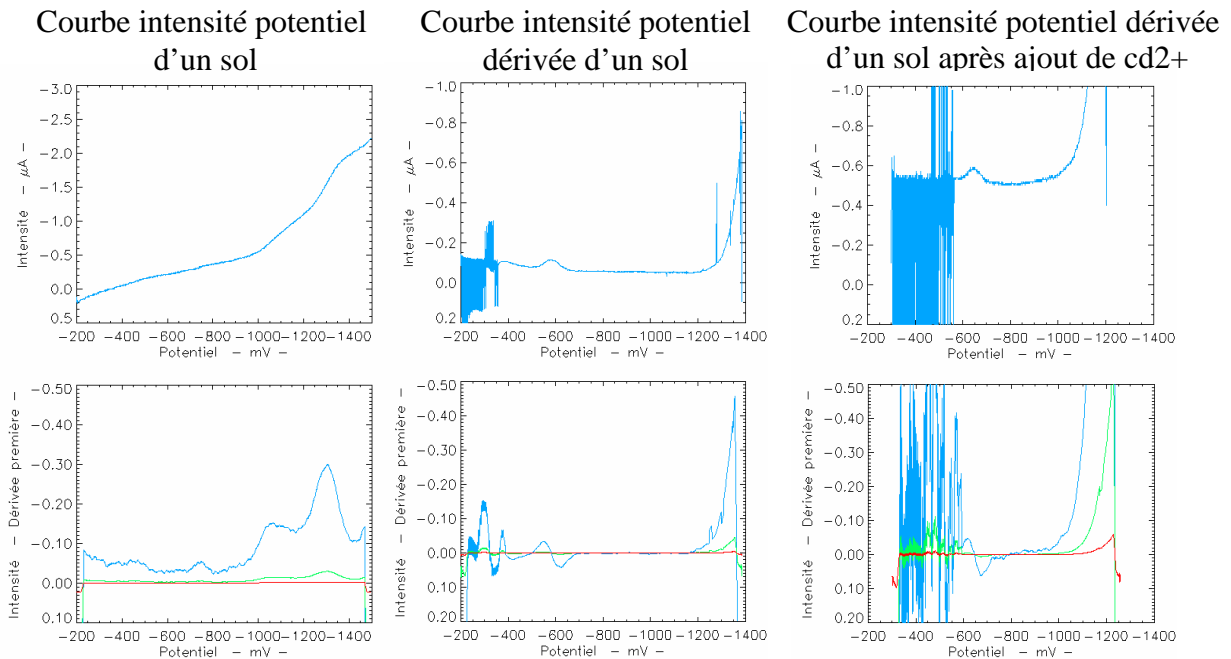
Nous pesons exactement une masse de 10,034 grammes que l'on solubilise dans de l'acide chlorhydrique concentré. La solution est ensuite filtrée, nous recueillons un volume approximatif de 40mL.

Nous prélevons 5mL de cette solution que l'on versera dans une fiole de 50mL. Nous y ajoutons les espèces nécessaires au bon fonctionnement de notre analyse.

- Dosage des ions cadmium dans un échantillon de sol

Afin de déterminer la teneur en Cadmium dans notre échantillon, nous utilisons la méthode de l'étalonnage externe et la méthode des ajouts dosés. Celle-ci consiste dans un premier temps à tracer la courbe $i=f(E)$ de notre solution à doser, puis nous ajoutons une goutte de cadmium à 0.01 mol/L à notre solution. Nous traçons de nouveau le polarogramme. On remarque que l'intensité de la vague augmente.

Les polarogrammes obtenus sont les suivants :



- Par la méthode de l'étalonnage externe

Notre différence d'intensité pour notre échantillon est d'environ $0,04\mu\text{A}$. La détermination de celle-ci est difficile puisque le saut d'intensité est quasiment confondu avec le bruit de fond. Il est donc difficile de repérer celui-ci malgré la dérivée puisque l'augmentation du potentiel est quasi constante.

Avec la droite d'équation de notre courbe d'étalonnage ($y = 0,7356x + 2,8585$), nous obtenons :

$$\text{Log}(C) = (\log(h) - 2,8585) / 0,7356 = - 5,786351$$

D'où

$$\boxed{C = 1,63549 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

La concentration initiale de notre solution dans les 40mL est donc de

$$\boxed{C_i = 1,63549 \cdot 10^{-6} * 40/5 = 1,30839 \cdot 10^{-5}}$$

L'incertitude sur le résultat a été déterminée grâce aux fonctions statistiques d'excel.

L'incertitude sur la pente de la droite est de 0,0072. On obtient le résultat suivant :

$$\Delta C/C = \Delta a/a + \Delta h/h$$

Où **a** est la pente de la droite et **h** la hauteur en μA de notre saut d'intensité.

D'où
$$\Delta C = (0,0072/0,7356 + 0,01/0,04) * 1,63549 \cdot 10^{-6} = 1,4 \cdot 10^{-6}$$

$$\boxed{C(\text{cadmium}) = (13,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}}$$

Nous convertissons cette concentration en ppm.

D'où $C_m = C(\text{cadmium}) * V * M(\text{Cadmium}) / m(\text{échantillon}) = 13,1 \cdot 10^{-6} * 0,04 * 112 / 10,034$

$$\mathbf{C_m = (5,8 \pm 0,6) \text{ ppm}}$$

La concentration en cadmium dans notre solution initiale est de l'ordre de 6ppm

- Par la méthode de l'ajout dosé

- *Calcul du ΔC ajouté*

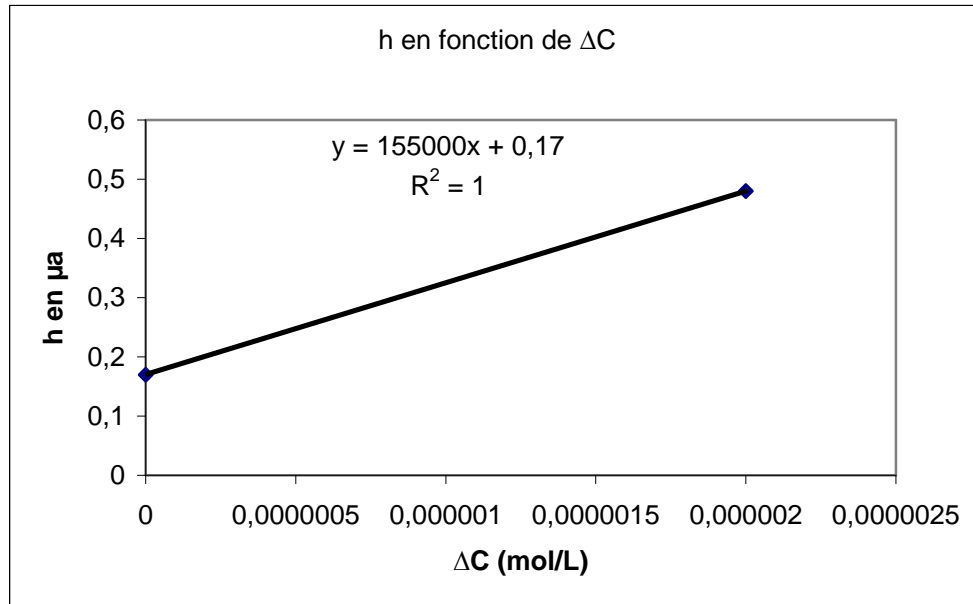
Nous savons qu'un millilitre est composé de 20 gouttes. Dans notre cas nous avons ajouté deux gouttes de cadmium. Soit un volume de 0.1ml.

Le volume introduit est donc largement inférieur à notre volume total de la solution.

Nous avons alors :
$$\boxed{\Delta C = C(\text{Cd}^{2+}) * V(\text{goutte}) / V_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}}$$

On remarque une légère hausse de notre intensité après l'ajout de cadmium. C'est cette différence qui va nous permettre de déterminer la teneur en cadmium.

Nous traçons la droite $h=f(\Delta C)$, afin de déterminer la concentration initiale de cadmium. Pour cela nous extrapolons notre courbe. Nous obtenons pour $h=0$ la valeur de cadmium présente dans notre solution.



Ainsi $C_{(\text{cadmium})} = |-0,17/155000| = 1,097 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

Cette concentration est celle présente dans notre solution préparée. Nous avons pesé 10,034g de notre échantillon. Le volume total recueilli est de 40ml, nous en avons prélevé 5ml.

- *Calcul du nombre de mole de cadmium présent en solution*

Le volume total de notre solution est de 50ml.

D'où $n = C_{(\text{Cd}^{2+})} \cdot V_{\text{sol}} = 1,097 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 10^{-3} = 5,48 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$

- *Calcul de notre concentration de cadmium en ppm*

D'où $C_{m(\text{Cd}^{2+})} = (n \cdot 40 \cdot M_{(\text{Cd}^{2+})}) / (5 \cdot m_{(\text{Cd}^{2+})})$

A.N. : $C_{m(\text{Cd}^{2+})} = (5,48 \cdot 10^{-8} \cdot 40 \cdot 112) / (5 \cdot 10,034) = 4,89 \text{ ppm}$

La concentration en Cadmium dans notre solution est donc d'environ 4,89 ppm

Déterminer l'incertitude statistique sur notre résultat est impossible, en effet notre coefficient de corrélation est égal à 1. L'incertitude peut donc être calculé à partir des erreurs de manipulation, notamment la pesée et les dilutions.

D'où
$$\Delta C = (\Delta V/V + \Delta m/m + \Delta V_{dil}/dil + \Delta V_1/V_{tot}) * C$$

Ainsi on obtient
$$\Delta C = (0,01/5 + 10^{-3}/10,034 + 0,1/50 + 1/40) * 4,90 = 0,14$$

La teneur en cadmium dans notre solution est de **(4,89±0,14) ppm**

Si nous comparons nos différentes valeurs de concentration en cadmium, nous remarquons que celles-ci ne concordent pas entre elles. Nous pouvons expliquer cette différence par le fait que nos courbes $i=f(E)$ comportent de nombreuses interférences.

De plus, lorsque nous avons préparé nos solutions étalons, nous avons omis de rajouter notre électrolyte de support dans les solutions diluées. La concentration en celui-ci n'a donc pas été constante dans chaque échantillon.

Le résultat qui nous semble le plus cohérent est celui obtenu avec la méthode des ajouts dosés. En effet, si nous comparons les différents polarogrammes, nous remarquons que le saut de potentiel pour la concentration de 10^{-5} mol/L en cadmium et celui de notre échantillon sans ajout devrait être comparable. Cependant, le saut de potentiel pour notre échantillon est beaucoup plus faible alors que notre concentration est légèrement supérieure.

- *Détermination de la limite de la limite de détection pour le cadmium*

Le rapport signal sur bruit le plus fort que nous avons obtenu pour l'analyse de l'échantillon inconnu est de 10.

Nous pouvons remarquer, qu'en utilisant la dérivée de la courbe d'intensité-potentiel, nous diminuons l'incertitude de mesure par rapport à la mesure de hauteur d'un palier.

En effet, un pic est beaucoup plus identifiable surtout à faible concentration qu'un palier. Nous pourrions alors nous contenter d'un rapport signal sur bruit plus faible pour déterminer une concentration.

En effectuant la dérivée seconde, on remarque que notre signal est deux fois plus intense qu'avec la dérivée première. Ce qui rend celle-ci beaucoup plus remarquable dans un bruit de fond.

Concernant la limite de détection, on déduit des expériences précédentes que celle-ci se rapproche de 4,89 ppm. Ceci correspond à la plus petite quantité de matière que nous avons détecté.

Conclusion

Cette méthode est intéressante puisqu'elle permet de descendre à des concentrations relativement faibles de l'ordre du ppm. Cependant l'utilisation du mercure (nocif pour l'environnement) a ralenti le développement de la méthode.

On remarque sur notre dernier polarogramme la présence d'un saut de potentiel qui n'a pas pu être identifié. Le $E_{1/2}$ est proche de -1,2 V, mais nous n'avons pas pu l'attribuer.