

Dosage direct de traces de métaux lourds en solution dans l'eau de mer par la méthode de redissolution anodique par polarographie à impulsions

par

GUY DONADEY* et ROBERT ROSSET**

*Laboratoire d'océanographie physique de la Faculté des sciences de Paris, Villefranche-sur-Mer (France)

**Laboratoire de chimie analytique, École supérieure de physique et chimie industrielles, Paris

L'intérêt que présente en océanographie l'étude des traces de métaux est bien connu, tant sur les plans chimique proprement dits et hydrologique, que biochimique et géochimique.

Le but de notre travail a été le dosage direct de traces de métaux lourds en solution dans les eaux de mer, par la méthode de redissolution anodique par polarographie à impulsions.

Principe de la méthode

Au cours d'une pré-électrolyse à potentiel contrôlé (1), on réduit le ou les cations à doser à l'état de métal sur la goutte de mercure pendante constituant la cathode; le ou les métaux s'y concentrent sous forme d'amalgame. Seule une faible partie de chaque élément en solution est déposée, mais cette quantité déposée est proportionnelle à la concentration dans la solution.

Puis, on redissout le ou les métaux amalgamés par polarographie à impulsions. Le courant correspondant à la réaction électrochimique de réoxydation est proportionnel à la concentration du métal dans l'amalgame, donc proportionnel à la concentration de l'ion en solution.

Pour effectuer la redissolution on impose à l'électrode, fonctionnant alors en anode, un potentiel variant linéairement en fonction du temps, du potentiel de la pré-électrolyse vers les potentiels positifs. A cette tension continue est superposée à intervalles réguliers une impulsion de tension. Seule est amplifiée et enregistrée la composante du courant due aux impulsions.

On obtient une courbe intensité-potential présentant, pour chaque élément, un pic, symétrique par rapport à un potentiel voisin du potentiel de demi-vague défini en polarographie classique et dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'ion en solution.

Pour déterminer la concentration on opère ensuite par étalonnage interne, ce qui impose des conditions de pré-électrolyse et de redissolution rigoureusement reproductibles. Nous avons donc étudié systématiquement *les facteurs dont dépendent la sensibilité et la reproductibilité de la méthode.*

Parmi ceux-ci, — le potentiel de pré-électrolyse : pour un ion donné, il doit correspondre au palier de diffusion de la vague de réduction. En pratique, il est pris plus négatif de 200 mV environ que le potentiel du pic de redissolution.

— La durée de la pré-électrolyse :

la hauteur du pic obtenu est proportionnelle à la durée de pré-électrolyse. Celle-ci est donc d'autant plus longue que le cation à doser est à une concentration plus faible.

— L'oxygène dissous dans la dissolution :

il provoque deux effets néfastes : d'une part étant électroactif la déformation des pics, d'autre part la diminution de leur hauteur. Il faut donc dégazer soigneusement la solution à analyser, par barbotage d'un gaz inerte (l'azote par exemple).

— La température :

son influence est importante. A 25°C, une élévation de la température de 1°C provoque une augmentation de la hauteur du pic de 6 %. Beaucoup de soin doit être apporté à la thermorégulation de la cellule.

— Par ailleurs la hauteur du pic est proportionnelle au rayon de la goutte de mercure et à l'amplitude des impulsions.

Caractéristiques essentielles de la méthode

— La hauteur du pic est proportionnelle à la concentration de l'ion en solution.

— Le pouvoir de résolution :

défini comme l'écart de potentiel nécessaire pour que 2 pics d'égale hauteur soient distincts l'un de l'autre, il est de 25mV environ.

— Le facteur d'interférence :

on peut doser quantitativement le cadmium en présence de 15.000 fois plus de plomb. On peut encore détecter le cadmium quand le plomb est 100.000 fois plus concentré. Dans le cas où l'on a à doser un ion plus facilement réductible qu'un autre ion en excès, le choix du potentiel de la pré-électrolyse apporte à la méthode une sélectivité certaine. Ainsi on peut doser le plomb en présence de 100.000 fois plus de cadmium.

— La précision : pour une solution $3 \cdot 10^{-8}$ M de cadmium par exemple, elle est de 3 %.

— La sensibilité :

elle est très élevée. Ainsi pour une addition étalon de $1 \cdot 10^{-10}$ M de cadmium, nous avons obtenu une augmentation de la hauteur du pic d'environ 3 cm, après une pré-électrolyse de 8 mn et en utilisant le cinquième de la sensibilité maximale du polarographe. La limite de détection, extrapolée, est au moins égale à $1 \cdot 10^{-11}$ M pour le cadmium.

Dosage du cuivre, du plomb, du cadmium, du zinc dans l'eau de mer

L'eau de mer qui est une solution environ 0,55 M en chlorures constitue, naturellement, un excellent électrolyte indifférent.

Il n'est donc pas nécessaire de lui ajouter d'autre sel. La méthode étant à la fois sélective et suffisamment sensible les opérations chimiques d'enrichissement ou de séparation sont inutiles. L'analyse peut se faire directement, après avoir placé l'échantillon d'eau de mer dans la cellule. Les risques de pollution sont ainsi considérablement réduits.

Les premiers dosages d'échantillons d'eau de mer, prélevés au large de Villefranche-sur-Mer, au point B, ont donné les résultats suivants : selon la profondeur, la concentration

- . du cuivre varie de $1,2 \cdot 10^{-9}$ à $8,6 \cdot 10^{-8}$ mole par litre
- . celle du plomb de $3,4 \cdot 10^{-9}$ à $1,7 \cdot 10^{-8}$ mole par litre
- . celle du cadmium de $1,5 \cdot 10^{-9}$ à $7 \cdot 10^{-9}$ mole par litre
- . celle du zinc de $5 \cdot 10^{-8}$ à $1,2 \cdot 10^{-7}$ mole par litre

Les eaux analysées n'ont pas été filtrées. Ces chiffres sont donnés à titre indicatif, les échantillons ayant été conservés deux mois avant leur analyse complète. Cependant les teneurs trouvées sont compatibles avec celles citées dans la littérature en général (2,3,4,5,6).

Avec l'électrode de mercure, seuls sont dosables en principe les métaux formant un amalgame. C'est une limitation mais cela apporte à la méthode une certaine sélectivité.

La redissolution anodique par polarographie à impulsions s'avère donc particulièrement intéressante pour le dosage direct de traces de métaux lourds en solution dans les eaux de mer.

Références bibliographiques

- KEMULA (W.) & KUBLIK (Z.), 1963. — Application of hanging mercury drop electrodes in analytical chemistry, in : *Advance in analytical chemistry and instrumentation*. — New York, Interscience, **2**, pp. 123-177.
- GOLDBERG (E.D.), 1965. — Minor elements in sea water, in : *Chemical oceanography*, ed. J.-P. Riley & Skirrow, **1**, 5, pp. 163-196. — Londres, Academic press.
- MACCHI (G.), 1965. — The determination of ionic zinc in sea water by anodic stripping voltammetry using ordinary capillary electrodes. *J. electroanal. Chem.*, **9**, pp. 290-298.
- MACCHI (G.) & CHAMARD (P.), 1965. — Étude préliminaire sur la distribution du zinc ionique dans l'eau de mer. *Rapp. Comm. int. Mer Médit.*, **18**, 3, pp. 871-874.
- RILEY (J.P.), 1965. — Analytical chemistry of sea water, in : *Chemical oceanography*, ed. J.P. Riley & G. Skirrow, **2**, pp. 295-411. — Londres, Academic press.
- SILLEN (L.G.), 1961. — The physical chemistry of sea water, in : *Oceanography*, ed. M. Sears, pp. 549-581. — Washington, American association for the advancement of science.

Références des publications intégrales

- DONADEY (G.), 1969. — Redissolution anodique par polarographie à impulsions. Application du dosage direct des traces de métaux lourds en solution dans les eaux de mer. *Thèse de doctorat de 3^e cycle, spécialité océanographie physique*, Paris, novembre 1969.
- DONADEY (G.), ROSSET (R.) & CHARLOT (G.), 1972. — Redissolution anodique par polarographie à impulsions, (*sous presse*) *Chemia Analit.*

