REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGENEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOUBEKR BELKAID DE TLEMCEN





Faculté des Sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Analytique et d'Electrochimie

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Option : chimie physique et analytique

Détermination par redissolution anodique de quelques métaux lourds dans les eaux de boisson

Présenté par : BELAIDI Aboubakre

Soutenu publiquement le 02 Juillet 2017 devant la commission d'examen :

Président : M. MEKELLECHE Sidi Mohamed

Examinateur : M. HAREK Yahia

Promoteur : M. LARABI Lahcène

Année universitaire 2016/2017

REMERCIMENT

Nous tenons tout d'abord à remercier ALLAH le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

En préambule à ce mémoire, je souhaitais adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **L. LARABI**, *en tant que Directeur de mémoire, s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.*

Nous témoignons notre profonde gratitude à Monsieur **S. MEKELLECHE,** *pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de notre mémoire.*

Mes remerciements s'adressent également à monsieur **Y. HAREK**, *qui nous a fait un grand honneur en acceptant de porter un jugement sur ce travail et de faire partie du jury.*

Je n'oublie pas mes parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire. Merci à tous et à toutes.

Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants durant les années des études.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

I.1 Présentation des métaux lourds à analyser 4

I.1.1. Le plomb 4

I.1.2. Le cuivre 4

I.1.4. Le cadmium 5

I.1.5.Le zinc 6

I.2.Sources d'émission des métaux lourds 7

I.2.1.Sources naturelles 7

I.2.2.Activité humaine 7

I.3.La toxicité des métaux lourds 8

I.3.1.Toxicité chez l'homme 8

I.3.2.Impact sur l'environnement 9

II. Quelques techniques de dosage des métaux lourds 9

II.1. Spectroscopie d'absorption atomique 9

II.1.1.Principe 9

II.1.2.Appareillage 9

II.2.Spectroscopie UV-Visible 10

II.3.Ampérometrie 10

II. 4.Polarographie 11

II.4.1.Polarographie classique 11

II.4.1.1.Principe 11

II.4.1.2.Le courant limite 12

II.4.1.3.Facteurs influençant Id et les potentiels de demi- vague $E_{1/2}$ 12

II.4.1.4.Processus faradique et non faradique 13
II.4.1.5. La cellule polarographique 14
a. Electrode de travail à goutte de mercure (EGM) 14
b. Électrode de référence 14
c. Electrode auxiliaire 15
d. Electrolyte support 15
II.4.2.Les différentes techniques polarographiques 15
II.4.2.1.La polarographie impulsionnelle normale 15
II.4.2.2.La polarographie différentielle impulsionnelle 16
II.4.3.La redissolution anodique 17
II.4.3.1.Electrode de mercure à goutte pendante 17
II.4.3.2.Formation de l'amalgame 17
II.4.3.3.Etapes de la redissolution 18
II.4.3.4.Effet du potentiel d'accumulation 20
II.4.3.5.Effet du temps d'accumulation 20
II.4.3.6Effet de la vitesse d'agitation 20
II.4.3.7.Gain de sensibilité 20
II.4.3.8. Inconvénients 20
II. Partie expérimentale 23
II.1. Solutions utilisées 23
II.2. Dispositif expérimental 23
II.3. Optimisations des paramètres et des conditions opératoires 24
II.3.1. Effet d'électrolyte support 24
II.3.2. Effet de la vitesse d'agitation 25
II.3.3. Effet de temps d'accumulation 25
II.3.4. Effet d'amplitude des impulsions 26

II.4. Calcul de validation analytique 27
II.4.1. Limite de détection : 27
II.4.2.Limite de quantification : 27
II.5. Résultats et discussion 30
II.5.1. L'eau de Nestlé 30
II.5.2. Eau de Saida 36
II.5.3. L'eau de Mansourah 38
II.5.4. L'eau Auchan (l'Espagne) 39
II.5.5. L'eau de robinet 41
Conclusion 44

INTRODUCTION

Un métal est un élément chimique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'Antiquité.

Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons chimiques et perdre des électrons pour former des cations.

Pourquoi le choix ces quatre métaux ?

Les deux premiers (Pb et Cd) ont la propriété de transport et changent de forme chimique, ils ont une conductivité électrique élevée qui expliquent leur utilisation dans de nombreuses industries. Enfin, ils présentent une certaine toxicité pour l'homme. Les éléments Cu et Zn seront aussi évoqués. En effet, contrairement aux deux précédents, ces deux métaux sont considérés comme oligo-éléments et sont indispensables au déroulement des processus biologiques dans le métabolisme et ne deviennent toxiques qu'au-delà d'un certain seuil.

Il existe de nombreuses méthodes pour analyser les métaux lourds que nous avons déjà cités. Dans notre étude on s'intéresse principalement à l'utilisation de la redissolution anodique, pour le dosage de ces quatre ions métalliques présents comme traces au niveau de l'eau potable.

L'électrochimie se présente notamment comme une méthode d'analyse intéressante qui relie des mesures électriques à des paramètres chimiques. L'exploitation analytique des lois de cinétique électrochimique a trouvé écho dans un grand nombre de domaines, comme l'environnent, l'agroalimentaire, l'industrie et l'analyse biomédicale En effet, l'analyse en laboratoire est souvent coûteuse et nécessite beaucoup de temps (prélèvement, transport et stockage des échantillons à analyser, coût du prétraitement et de l'équipement, personnel qualifié). Ces méthodes électrochimiques présentent de nombreux d'avantages comparées aux méthodes spectrométriques, l'équipement étant moins coûteux et les mesures pouvant être réalisées directement sur site .De plus, les techniques spectroscopiques analysent la quantité totale en métal tandis que les techniques voltampérométriques permettent d'analyser les métaux sous différents nombre d'oxydation. Par ailleurs, la limite de détection et la reproductibilité des techniques électro-analytiques sont comparables à la GFAAS et l'ICP.

La redissolution anodique est une technique très recommandé pour les dosages des métaux lourds à cause de sa sensibilité qui peut atteindre 10^{-12} M, elle est basée sur la préconcentration de métaux sur électrode de mercure, suivie de leur analyse qualitative et quantitative.

Notre mémoire est composé de deux chapitres :

-Le premier chapitre est une généralité sur les métaux lourds, ainsi que leurs intérêts et toxicité.

-Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale où les méthodes de dosage des métaux lourds sont exposées. On s'intéresse principalement à l'utilisation de la voltammétrie à redissolution anodique pour doser le zinc, le cadmium, le plomb et le cuivre contenues dans quelques eaux de boisson. Les résultats se rapportant à cette étude sont présentés.

Une conclusion mettant en relief les principaux résultats trouvés vient couronner notre travail.

CHAPITRE 1 :

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Présentation des métaux lourds à analyser

I.1.1. Le plomb

Le plomb est l'élément chimique de numéro atomique 82, Il appartient au sous groupe IV A. Il a comme configuration électroniques [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}$ $6s^2$ $6p^2$.

La densité du plomb est 11,34 $g.cm^{-3}$ et il fond à 327,46° C. son potentiel normal pris par rapport à l'électrode de hydrogène est de -0.13V. A l'état libre le plomb est de couleur gris bleuâtre.

Le plomb naturellement présent en petites quantités dans la croûte terrestre. On peut trouver du plomb dans toutes les composantes de notre environnement, mais une grande partie de notre exposition provient des activités humaines, notamment de la combustion des énergies fossiles, de l'exploitation minière et de l'industrie. Le plomb a de nombreux et différents usages. Il est utilisé dans la production de batteries, de munitions, de produits métalliques (soudure et tubes) et de dispositifs écrans contre les rayons X. Pour des questions de santé, le plomb des peintures et des produits céramiques, du calfatage et de la soudure de tuyau a été considérablement réduit au cours de ces dernières années. L'utilisation du plomb sous forme d'additif essence a été interdite en 1996 aux Etats-Unis, en Europe après 2000. [2]

Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'une importance mineure. Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques, ils proviennent d'abord des industries de première et deuxième fusion du plomb, et au niveau urbain ou routier, des rejets des véhicules à moteur [1].

I.1.2. Le cuivre

Le cuivre est l'élément chimique de numéro atomique 29, Il appartient au sous groupe I B. Il a comme configuration des deux dernières couches électroniques $3s^2$ $3p^6$ $3d^{10}$ $4s^1$.

La densité du cuivre est 8,96 $g.cm^{-3}$ et il fond à 1084,62° C. son potentiel normal pris par rapport à l'électrode de hydrogène est de +0.34V. A l'état libre le cuivre est de couleur rouge brun.

Le cuivre est un élément essentiel des systèmes biologiques. Le corps d'un adulte de 70 kilos contient approximativement 80 mg de cuivre, un tiers dans les muscles et le reste dans d'autres tissus et liquides.

Le cuivre, Cu^{2+}, à l'état divalent, a la capacité de former des complexes avec de nombreuses protéines. Dans ces cuproprotéines, le cuivre est situé dans la molécule et est présent sous la forme d'un pourcentage fixe de la structure moléculaire. Les métalloprotéines forment un groupe important d'enzymes

oxydases, comprenant la céruléoplasmine, la superoxyde dismutase, la cytochrome oxydase et autres.

On trouve le cuivre sous quatre formes différentes dans le corps humain :

- lié à l'albumine
- lié aux acides aminés (notamment l'histidine, la thréonine et la glutamine)
- la céruléoplasmine
- l'érythrocupréine, que l'on trouve seulement dans les érythrocytes.

Le cuivre est nécessaire pour :

- l'assimilation du fer
- la synthèse des protéines
- l'assimilation de la vitamine C
- la production d'ARN
- la production de myéline
- la synthèse de la TSH (thyréostimuline de stimulation). Le cuivre et le zinc qui contiennent des métalloenzymes sont essentiels pour le métabolisme de la thyroxine.

Le cuivre se lie facilement avec les acides aminés de la série L, ce qui facilite son assimilation par l'estomac et le duodénum. Les adultes absorbent environ 56 % de cuivre d'origine alimentaire. Environ 30 % du cuivre alimentaire est assimilé par le tractus gastro-intestinal supérieur et la principale voie d'excrétion est la bile. Moins de 50 mg/jour de cuivre sont perdus dans l'urine. Le foie en est le principal organe de stockage et d'excrétion [3].

Tableau.1 : Quantité journalière recommandée de cuivre (en mg)[3]

Nourrissons	de 0 à 5 mois	0,5-0,7
Nourrissons	de 5 à 12 mois	0,7-1,0
Enfants	de 1 à 3 ans	1,0-1,5
	de 4 à 6 ans	1,5-2,0
	7 ans et +	2,0-2,5
Adultes	Homme/Femme	2,0-3,0

I.1.4. Le cadmium

Le cadmium est l'élément chimique de numéro atomique 48, Il appartient au sous groupe II B. Il a comme configuration électroniques [Kr] $4d^{10}$ $5s^2$.

La densité du cadmium est 8,65 $g.cm^{-3}$ et il fond à 321,07° C. son potentiel normal pris par rapport à l'électrode de hydrogène est de +0.403V. A l'état libre le cadmium est de couleur gris argenté métallique.

Le cadmium a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas ; il a une bonne conductivité de l'électricité ; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures ; il présente des caractéristiques chimiques proches de celles du calcium, en particulier le rayon ionique, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes.

Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols (engrais phosphatés) ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines**.**

Le cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées **[6].**

Le cadmium fût découvert en 1817 en Allemagne par STROMYER au cours d'une inspection de pharmacie à HANOVER. Il constata que certains échantillons d'oxyde de zinc dissous dans un acide donnèrent un précipité jaune avec l'oxygène sulfuré. Il isola le métal de ce sulfure et lui donna le nom cadmium. Le début de sa production industrielle fût en 1842 [21].

Le cadmium est métal solide, blanc, flexible, très malléable, de numéro atomique 48. Il a comme configuration des deux dernières couches électroniques $4d^{10}\ 5s^2$.

Le cadmium est un élément naturellement présent à l'état de trace à une concentration moyenne comprise entre 0,15 et 0,2 mg/Kg. Son minerai naturel est la Greenockite dans laquelle le cadmium est dans l'état de sulfure [22]. Dans la nature, les minerais de cadmium sont étroitement liés à ceux de zinc et du plomb Aussi, il constitue u sous produit de l'industrie de ces deux métaux ; la production mondiale du cadmium est entre 14000 et 16000 tonnes/an [23].

Le cadmium entre également dans certaines alliages (3%). De petites piles au cadmium, rechargeables et utilisées, par exemple, dans les téléphones portables, contribuent à l'accroissement rapide de l'utilisation du cadmium (en 1994, 55% du cadmium utilisé dans les pays industriels l'étaient dans les piles) [24].

I.1.5.Le zinc

Le zinc appartient au sous groupe secondaire II B. C'est un élément dont l'orbitale d est complètement occupée. Il a comme configuration des deux dernières couches électroniques $3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2$.

La densité du zinc est 7,14 $g.cm^{-3}$ et il fond à 4190° C. son potentiel normal pris par rapport à l'électrode de hydrogène est de -0.76V. A l'état libre le zinc est de couleur blanc argent.

Le zinc est impliqué dans de nombreux aspects du métabolisme cellulaire. Il est nécessaire à l'activité catalytique d'environ 100 enzymes 100 et joue un rôle

dans la fonction immunitaire, la synthèse des protéines101, la cicatrisation des plaies, la synthèse de l'ADN et la division cellulaire. Le zinc soutient aussi une croissance et un développement normaux pendant la grossesse, l'enfance et l'adolescence et est indispensable pour avoir un sens du goût et de l'odorat corrects. Un apport quotidien en zinc est nécessaire pour maintenir un état d'équilibre parce que le corps ne dispose pas d'un système spécialisé pour le stocker. Le zinc est probablement le minéral le plus important pour le fonctionnement du cerveau car il est impliqué dans de nombreuses voies enzymatiques. Sans B6 et zinc en suffisance, la synthèse des neurotransmetteurs est compromise. La vitamine B6 et le zinc sont impliqués respectivement dans les processus de transamination et de transcription produisant la protéine basique. Les signes et symptômes d'une carence en vitamine B6 et en zinc sont l'acné, des taches blanches sur les ongles, des problèmes articulaires, un faible souvenir des rêves et une intolérance au stress.

I.2.Sources d'émission des métaux lourds

I.2.1.Sources naturelles

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes. Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole. Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forets. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma .les principales sources de mercure atmosphérique, par exemple , proviennent du dégazage des terres et des océans [4].

I.2.2.Activité humaine

- Effluents d'extractions minières
- Effluents industriels
- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains
- Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides
- Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides

- Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles
- Activités pétrochimiques [4].

Tableau 2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [4]

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.3.La toxicité des métaux lourds

I.3.1.Toxicité chez l'homme

L'affinité pour les protéines soufrées permet à l'organisme de se détoxiquer, mais la neutralisation qui résulte de cette fixation est aussi la cause principale des effets toxiques. Lorsqu'une protéine soufrée a fixé un atome de métal, la zone de fixation est inactivée. Ainsi, de nombreuses protéines enzymatiques ou fonctionnelles perdent leur activité. Le potentiel métabolique est diminué, avec des conséquences variables selon le terrain de la personne intoxiquée. Selon les protéines touchées, les conséquences seront différentes.

Les principales protéines soufrées de l'organisme sensibles aux métaux :

– Enzymes responsables de l'ensemble du métabolisme.
– Membranes cellulaires.
– Glutathion, petit peptide majeur de la défense anti oxydante.
– Peptide strifoliés, responsables de la protection et de la réparation de la muqueuse digestive. Leur inactivation favorise l'hyperperméabilité intestinale.
– Hormones et neurotransmetteurs (insuline, GABA).

– Protéines de structure, notamment au niveau articulaire (chondroïtine), conjonctif (collagène), cutané (kératine) et osseux [3].

I.3.2.Impact sur l'environnement

Pour satisfaire leur croissance et permettre leur survie, les plantes exigent un nombre relativement faible d'éléments. Cependant les sols naturels contiennent de nombreux éléments, qui du fait de la sélectivité des membranes des cellules des racines, ne sont détectés qu'à l'état de traces dans les tissus végétaux. Parmi ces éléments, beaucoup, en particulier des métaux lourds comme le cadmium, le plomb et l'arsenic, peuvent être extrêmement toxiques. De plus, des microéléments peuvent être toxiques, lorsqu'ils sont en excès [8].

II. Quelques techniques de dosage des métaux lourds

II.1. Spectroscopie d'absorption atomique

II.1.1.Principe

Dans cette technique l'échantillon est aspiré à travers un capillaire à l'aide d'un gaz (l'air) ou comburant. Le capillaire amène la solution dans le nébuliseur dont le rôle est de produire un aérosol solution-gaz dans lequel les gouttes sont les plus fines possible. L'aérosol est mélangé ensuite avec un complément d'air et combustible (couramment acétylène) dans une chambre de pré-mélange. Ce mélange arrive à la base du brûleur et pénètre ensuite dans une flamme laminaire ou s'effectuera l'atomisation. Lorsque la solution est pulvérisée dans la flamme, l'eau et le solvant s'évaporent, les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme (2500° K).

C'est l'absorption d'une source de lumière à la longueur d'onde caractéristique de l'élément mis à l'état d'atomes neutres en phase vapeur. La source de lumière qui traverse la flamme est constituée par une lampe à cathode creuse, dont la longueur d'onde de l'émission correspond à l'élément à doser. Le rapport des intensités incidente et transmise, est proportionnel à la quantité d'atomes de l'élément à doser et permet de déterminer sa concentration dans la solution par rapport à la gamme de calibration [20].

II.1.2.Appareillage

Un spectromètre d'adsorption atomique comprend de façon classique.

- Une source générateur de photons, le plus souvent une lampe à cathode creuse ;
- Une source d'atomisation : flamme, four graphite, etc.
- Un sélecteur de radiations : monochromateur à prisme ou à réseau ;
- Un dispositif de mesure comprenant un détecteur associé à l'ensemble électronique de mesure. [7]

II.2.Spectroscopie UV-Visible

Le principe de cette spectrométrie consiste à mesurer l'intensité lumineuse absorbée par un échantillon donné et qui est proportionnelle au nombre de molécules à l'origine de l'absorption. Cette proportionnalité est exprimée par la loi de Beer Lambert. On mesure l'intensité incidente (I°) et l'intensité traversé l'échantillon (I) ; le rapport I/I° est appelé la transmittance. L'absorbance (A) ou densité optique est définie comme le logarithme de (I/I°) [9], et est égale à :

$$A = \varepsilon.L.C$$

- ε: le coefficient d'extinction spécifique propre à chaque molécule
- L : longueur parcourue par la radiation par la radiation au sein de l'échantillon (c'est la largeur de la cuve)
- C : la concentration de l'échantillon

II.3.Ampérometrie

Cette technique est basée sur la proportionnalité directe entre la concentration d'analyte et le courant qui circule lorsque le potentiel de l'électrode de travail est maintenue constant à une valeur dans la région de courant limite de l'analyte. Cette technique peut être considérée comme voltammétrie à potentiel constante.

Tout d'abord, on peut utiliser un titrage avec une seule électrode indicatrice. Dans cette application, l'analyte A ou le titrant B ou les deux doivent être électroactifs. L'électrode de travail est normalement une électrode de platine ou de carbone rotative. Le signal de courant est utilisé pour suivre la disparition de l'analyte pendant la réaction ou l'apparition d'un titrant en excès à la fin de la réaction chimique utilisée pour le titrage.

$$A+B \rightarrow PRODIUTS$$

(Ceci peut être une réaction de précipitation, de complexation ou

d'oxydoréduction). Le graphe du courant par rapport au volume du titrant donnera deux sections linéaires et le point final du titrage est le volume correspondant à l'intersection de l'extrapolation de ces deux sections linéaires.

Deuxièmement, deux électrodes de travail porteurs de courant, habituellement du fil ou de la tôle de platine, peuvent être utilisées dans une technique dite de biamperométrie ou de titration d'arrêt mort. Le courant traversant les deux électrodes, une anode et l'autre une cathode est la même. Un tracé du courant au point final est un minimum. Une méthode biamperométrique importante est le titrage de Karl Fischer pour la détermination de faibles niveaux d'eau dans les solvants organiques. Le titrage est effectué dans du méthanol anhydre. Le titrant est une solution méthanolique de pyridine, d'iode et de dioxyde de soufre.

II. 4.Polarographie

II.4.1.Polarographie classique

II.4.1.1.Principe

Le principe de cette polarographie est le suivant : dans une cellule d'électrolyse, trois électrodes sont disposées et plongent dans la solution à étudier. Les trois électrodes sont comme nous venons de le voir : une électrode de référence, une électrode auxiliaire et une électrode de travail, en général une électrode à goutte de mercure tombante. Un potentiel est appliqué au niveau de la goutte de mercure ; le balayage en tension est linéaire, décroissant ou croissant avec une vitesse de 2 $mV.s^{-1}$, ce qui permet l'observation de l'intensité d'un courant dû à l'oxydation ou à la réduction des composés présents dans le milieu en fonction de ce potentiel appliqué [10].

En présence d'un composé électroactif dans la solution, le courant augmente rapidement lorsque le potentiel arrive à une valeur seuil capable de réduire ou oxyder la substance. La courbe obtenue se présente sous une forme sigmoïdale (une courbe en « S ») qui est appelée vague polarographique. La hauteur de la vague est proportionnelle à la concentration et le potentiel de la vague est représentatif du composé électrolysé [10].

Ce potentiel est défini par le « potentiel de demi-vague » ou « potentiel de demi-palier » c'est-à-dire le potentiel auquel le courant atteint la moitié de sa valeur limite. [10] et chaque espèce est caractérisé par ce potentiel de demi vague. L'existence du courant capacitif limite la sensibilité de la méthode à 10^{-5} - 10^{-6} M.

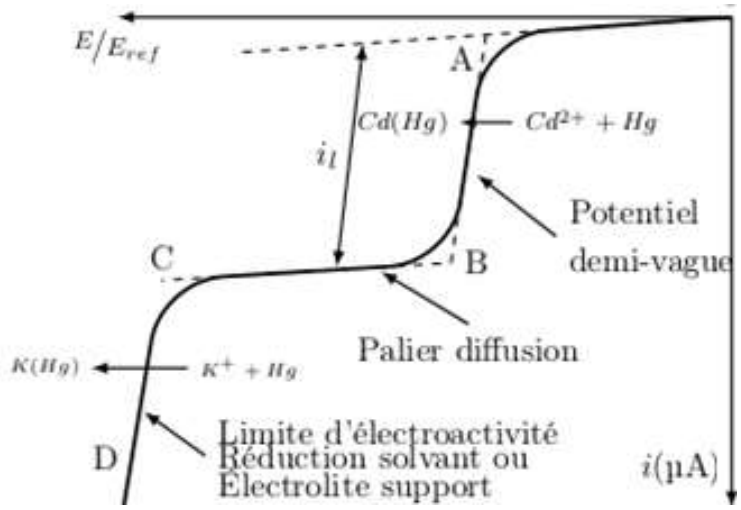


Figure 1 : Courbe I = f(E) de polarographie classique

II.4.1.2.Le courant limite

Dans cette polarographie la mesure est faite sur des gouttes de mercure tombantes, ce qui se traduit par deux conditions particulières :

L'électrode est sphérique, donc l'équation de diffusion doit être traitée en coordonnées sphériques ;

La durée de vie des goutes est assez courte et l'épaisseur de la couche de diffusion n'atteint pas sa valeur stationnaire.

Le problème a été traité par Ilkovich qui obtient pour la grandeur l'expression suivante donnant le courant instantané

$$id = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot Cs \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \qquad (1)$$

Où

- id = courant de diffusion durant la vie de la goutte (µA)
- 607 = constante tenant compte de la valeur de π, de la constante de Faraday et de la densité du mercure
- n = nombre d'électrons échangés
- D = coefficient de diffusion du dépolarisant (cm^2/sec)
- C = concentration en dépolarisant (mmol/L)
- m = masse de mercure s'écoulant à travers le capillaire (mg/sec)
- t = temps de vie d'une goutte (s)

II.4.1.3.Facteurs influençant Id et les potentiels de demi- vague $E_{1/2}$

- **Influence de l'oxygène dissous**

La solubilité de l'oxygène dans l'eau est d'environ 8 mg $.l^{-1}$ (ou $2{,}5.10^{-4}$ mol/l) a une température normale du laboratoire. L'oxygène donne deux vagues polarographiques ($O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_2O$) qui s'étendent sur un large domaine de tension et dont la position dépend du ph de la solution. A moins que la solution ne contienne une espèce donne une ou plusieurs vagues par rapport auxquelles celles de l'oxygène sont négligeables.
L'oxygène dissous gêne les mesures. L'oxygène doit donc être éliminé en faisant le barbotage d'un gaz inerte tel que l'azote dans la solution ; tout particulièrement lorsque la solution est diluée [11].

- **Le Maximum polarographique**

Très souvent, il apparaît un maximum de courant au début du palier de diffusion qui est gênant pour étudier la vague de réduction.

On peut éliminer ce maximum par addition, dans la solution, de petites quantités de substances tensio-actives qui sont absorbées à la surface de l'électrode, comme la gélatine ou le rouge neutre.

II.4.1.4.Processus faradique et non faradique

Deux types de processus peuvent se produire à l'électrode. Le premier décrit les réactions au cours desquelles les électrons sont transférés à travers l'interface métal-solution. Ce transfert résulte de l'oxydation ou de la réduction. Ces réactions suivent la loi de Faraday (Équation I) : la quantité d'espèces chimiquement transformées est proportionnelle à la quantité d'électricité qui traverse la cellule.

Ce sont des processus faradiques.

$$\boldsymbol{Q=It=nFN} \qquad \text{Equation I}$$

Q est la quantité de charge électrique (en C) et ***N*** le nombre de moles de produit formé ou de réactif consommé à l'électrode (mol)

. Cependant d'autres phénomènes, appelés non faradiques, tels que l'adsorption et la désorption peuvent se produire et la structure de l'interface électrode/solution peut être modifiée lors des balayages de potentiels par exemple [17].

Lorsqu'une électrode plonge dans une solution électrolytique, la capacité de la double couche électrochimique, C_d apparaît, entraînant par exemple lorsqu'un

échelon de potentiel E est appliqué, un courant de charge appelé courant capacitif qui décroît exponentiellement avec le temps.

Ainsi lors d'une réaction électrochimique, le courant mesuré est la somme du courant faradique et du courant capacitif. [17]

II.4.1.5. La cellule polarographique

L'avantage du dispositif expérimental est de se présenter sous forme d'un seul appareil, dans lequel sont montrés tous les composants nécessaires pour effectuer une expérience de polarographie

- électrode de trava'i1 ou électrode indicatrice
- électrode de référence
- électrode auxiliaire qui est généralement une électrode de platine de grande surface.
- système de dégazage.
- Electrolyte support.

Figure 2: cellule polarographique

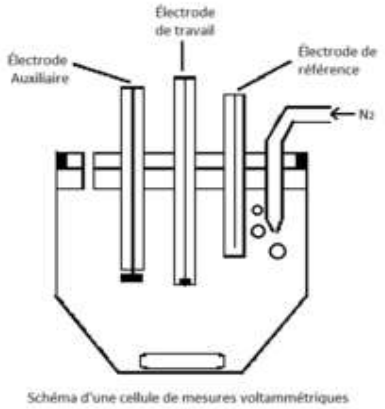


Schéma d'une cellule de mesures voltammétriques

a. Electrode de travail à goutte de mercure (EGM)

Elle est constituée d'un fin capillaire d'environ 10 cm de longueur et de diamètre intérieur voisin de 0.05 mm. Le diamètre maximal de la goutte est très reproductible, il est compris entre 0.3 et 1 mm. La durée de vie de la goutte peut être imposée par le choc répétitif d'un marteau électromécanique qui détache les gouttes après un intervalle de temps fixé [14].

b. Électrode de référence

L'électrode de référence devrait fournir une demi-réaction réversible avec le comportement nernstien conserver un potentiel constant au cours du temps et être facile à assembler et à entretenir. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel entre cette électrode et l'électrode de travail. Les électrodes de référence les plus couramment utilisées pour les solutions aqueuses sont l'électrode de calomel et l'électrode d'argent / chlorure d'argent.

c. Electrode auxiliaire

Généralement l'électrode auxiliaire est de grande taille par rapport à l'électrode de travail de façon à ne pas limiter le courant traversant le circuit d'électrolyse.

d. Electrolyte support

Le rôle principal d'un électrolyte support est d'éliminer efficacement la contribution de l'analyte au courant de migration. Les électrolytes supports courants sont les chlorures, les sulfates et les nitrates des sels de lithium, de sodium et de potassium, de perchlorate de lithium et de sodium et de tétraalkyammonium de formule générale $NR_4^+ X^-$ (R = méthyle, éthyle, n-butyle et X = Cl^-, Br^-, I^-, $Cl0_4^-$). On utilise également des acides (HCl, H_2SO_4), des bases (LiOH, NaOH, $NR_4^+ OH$) et des solutions tampons qui contrôlent en même temps le pH de la solution, la concentration de l'électrolyte de support est généralement comprise entre 0, 1 et 1,0 M. les produits chimiques et l'eau (ou solvant) utilisés pour préparer ces solutions doivent être de grande pureté. Des électrolytes support peuvent être utilisés pour changer des ions métalliques dans l'échantillon en complexes métal-ion ayant différentes propriétés électrochimiques. De cette manière, des ions métalliques peuvent devenir électrochimiquement inactifs ou avoir leur potentiel de demi-vague déplacé vers des valeurs plus négatives. Avec des agents complexants appropriés, les composants interférants et les pics qui se chevauchent seront mieux séparés et résolus. Les ligands inorganiques simples tels que CN-, OH-, F-, NH3 et les halogénures et les agents complexants forts tels que l'oxalate, le citrate, l'EDTA et le titrate sont couramment utilisés dans ces cas là. En outre, la forme de la courbe polarographique peut être améliorée dans les cas où le complexe métal-ion, contrairement au cation non lié, est réversible.

II.4.2.Les différentes techniques polarographiques

II.4.2.1.La polarographie impulsionnelle normale

La polarographie impulsionnelle normale, est réalisée par une succession de sauts de potentiel d'amplitude croissante soit sur une électrode à goutte de mercure dont la goutte est renouvelée après chaque saut.

E_1est maintenu constant, pendant t_1, à une valeur où le courant faradique est pratiquement nul alors que E_2 est incrémenté a chaque saut de potentiel et il décrit le domaine d'électroactivité de l'espèce étudiée. Le courant i échantillonné au

bout d'une durée Δt après chaque saut de potentiel, est porté en fonction du potentiel E_2.

La courbe $i=f(E_2)$ qui en résulte a une allure sigmoïde. Si le courant est observé a un temps long ($\Delta t>O.5s$) la NPP équivaut à la polarographie classique [30].

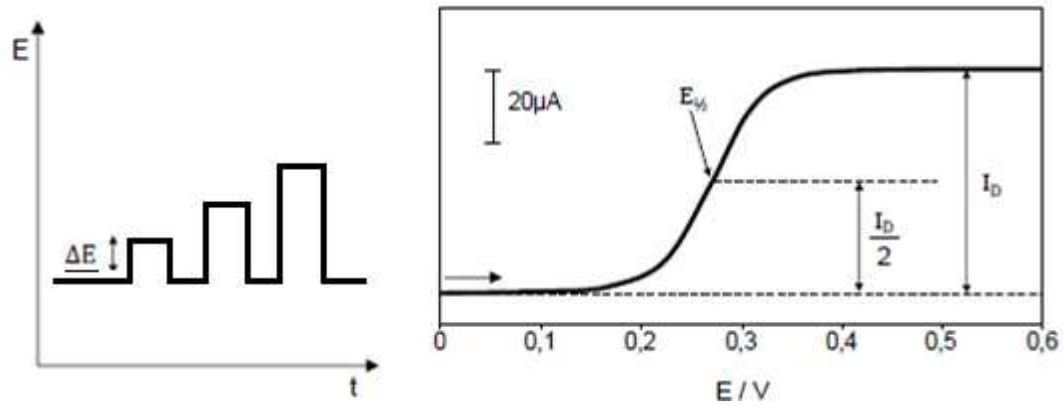


Figure 3 : Séquence de balayage de potentiel utilisée en PIN (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite).

II.4.2.2.La polarographie différentielle impulsionnelle

La polarographie différentielle à impulsions constantes surimposées consiste à effectuer une polarographie classique et à ajouter une impulsion de potentiel à la fin de chaque palier de potentiel. L'amplitude de l'impulsion E_{pulse} est en général grande (de l'ordre de 10 à 50 mV) devant l'incrément de potentiel ΔE et sa durée est courte (de l'ordre de 20 à 100 ms) devant la durée du palier de potentiel. Le courant est mesuré juste avant et juste à la fin de chaque impulsion. C'est la différence entre ces deux courants qui est ensuite reportée sur la courbe intensité-potentiel d'où le nom de polarographie différentielle. Figure. 4 présente la séquence de potentiel utilisée ainsi que l'allure d'une courbe courant-potentiel.

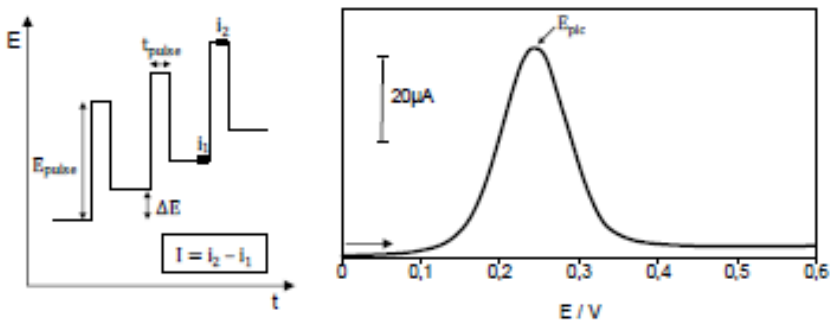


Figure.4. Séquence de balayage de potentiel utilisée en PID (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite).

Cette technique, de par son aspect différentiel, a pour avantage de supprimer une partie du courant résiduel ce qui permet d'augmenter la sensibilité. L'inconvénient majeur de la technique est la vitesse de balayage qui se doit d'être faible comme pour la LSV (donc de l'ordre de 1 à 20 mV/s) [18].

II.4.3.La redissolution anodique

Les métaux qui sont capables de former des amalgames avec du mercure, par exemple Pb, Cu, Cd et Zn peuvent être déposés cathodiquement sur une goutte de mercure en utilisant essentiellement la même instrumentation que pour la polarographie et ensuite le métal amalgamé est retiré à nouveau. En changeant le potentiel sur la chute du mercure linéairement avec le temps dans une direction anodique. En enregistrant le courant en fonction du potentiel, on observe des pics correspondant aux espèces spécifiques présentes dans la solution; Les hauteurs des pics sont proportionnelles à la concentration [13].

II.4.3.1.Electrode de mercure à goutte pendante

Ce type des électrodes se compose d'une petite goutte de mercure dont le rayon ne dépasse généralement pas 1 mm et qui pend sur un fil mince de mercure dans un capillaire en verre. Le diamètre interne de ce capillaire est d'environ 0,15-0,21 mm, considérablement plus grand que pour le DME [13].

II.4.3.2.Formation de l'amalgame

Au cours de la pré-électrolyse, à potentiel constant correspondant au palier de diffusion de la vague de réduction du cation, l'élément est concentré à la surface de l'électrode sous forme d'amalgame

$$M^{n+} + Hg + ne^- \rightarrow M(Hg)$$

Le nombre d'éléments dosable est limité par les propriétés des amalgames ainsi formé :

- Solubilité du métal dans le mercure.
- Interactions éventuelles entre le métal dissous et le mercure ou entre les métaux dans le cas d'amalgames multiples.
- Propriétés électrochimiques de l'amalgame qui déterminent les conditions de l'analyse.

En effet, l'amalgame est un système métallique complexe dans lequel le mercure est un des composants jouant le rôle de solvant. Dans le cas où plusieurs métaux sont simultanément présents dans la solution mercurielle, des composés du type Hg-X ou Hg-X-Y ou X-Y entre les métaux dissous peuvent se former. De tels composés affectent les propriétés de l'amalgame et semblent entrainer des perturbations sur la linéarité $I=f(C_x)$. La formation de l'amalgame permet de concentrer sur l'électrode les traces métalliques dissoutes dans la solution [12].

II.4.3.3.Etapes de la redissolution

- Etape de pré-électrolyse ou de concentration : un potentiel négatif est imposé à l'électrode de mercure ; le métal présent dans la solution agitée est réduit à la surface de la goutte de mercure en produisant un amalgame métal-mercure. La quantité de métal concentré sur la goutte est proportionnelle à la quantité totale de métal dans l'échantillon. L'agitation permet de réduire la couche de diffusion autour de la goutte de mercure et entretient cette proportionnalité.
- Etape d'équilibration : elle consiste en un temps de repos (sans agitation) toujours avec un potentiel imposé négatif, elle permet une répartition homogène des métaux à la surface de la goutte.
- Etape de redissolution : un balayage de potentiel vers des valeurs positives permet par oxydation de remettre en solution les métaux fixés, à des valeurs de potentiels spécifiques à chaque métal, voire à chaque espèce d'un même métal. La réaction d'oxydation produit un courant. L'intensité de ce courant est enregistrée en fonction du potentiel, un voltampérogramme est obtenu avec en abscisse l'échelle de potentiel (V) et en ordonnée l'intensité du courant (nA). Les pics sont spécifiques de chaque espèce métallique réactive et leur hauteur est proportionnelle à leur concentration initiale.

Les diverses étapes de la méthode sont mises en évidence sur l'enregistrement de la figure 5 qui montre l'allure générale d'une courbe de polarisation. Le tableau 3 résume les divers paramètres physiques qui influencent les mesures

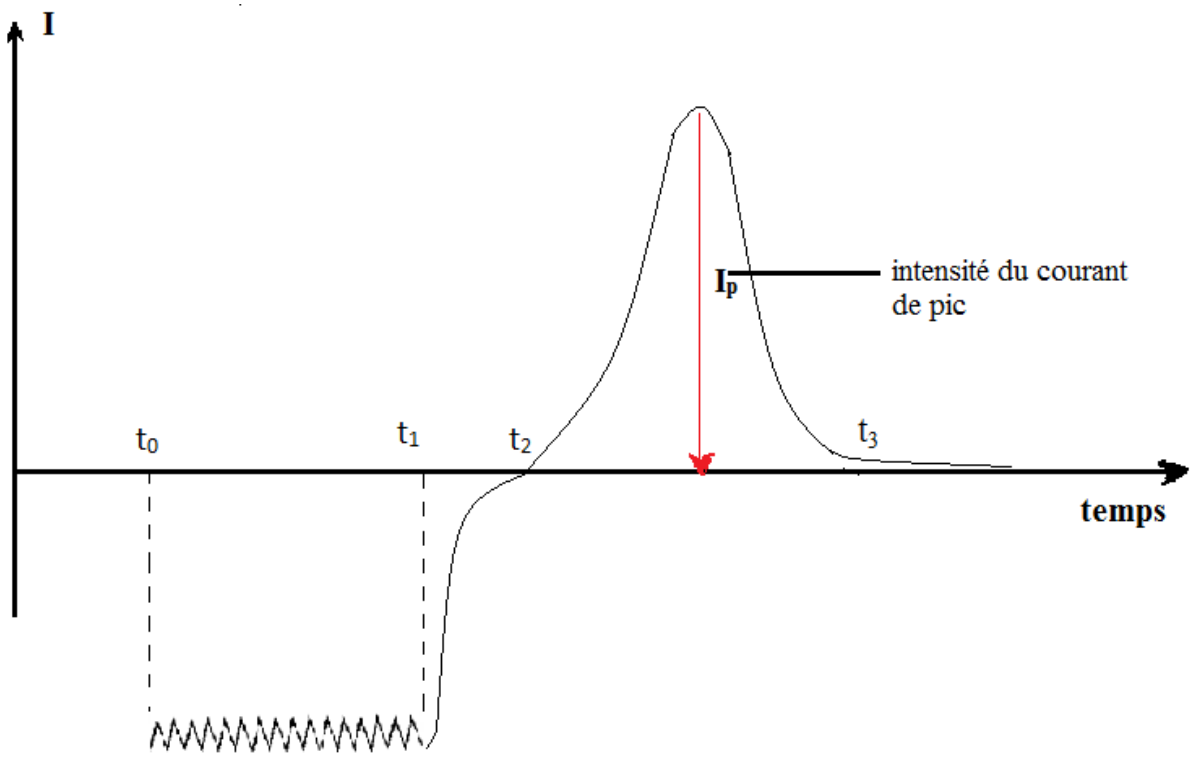


Figure.5 : la courbe de polarisation au cours des trois étapes.

- **t_0 = début de la pré-électrolyse**
- **t_1 = arrêt de l'agitation**
- **t_2 = début du balayage du potentiel**
- **$T_1 = t_1 - t_0$ = durée de la pré-électrolyse en solution agitée**
- **$T_R = t_2 - t_1$ = durée de la pré-électrolyse en solution non agitée (repos)**
- **$T_2 = t_3 - t_2$ = redissolution**

Tableau.3 : les divers paramètres physiques qui influencent les mesures

	Electrolyse	Repos	Redissolution
Potentiel	E_{el} = constant	E_{el} = constant	E = f (t)
Temps	T_1	T_R	T_2
Agitation	Constante	-non	-oui -non
Courant	I_{el}	$I_{el} \rightarrow I_D$	I_P = f (E)

II.4.3.4.Effet du potentiel d'accumulation

Le potentiel d'accumulation est un paramètre important pour les techniques d'analyse, et possède une influence non négligeable sur la sensibilité de la détermination des métaux lourds.

Les testes montrent qu'il y a une augmentation de l'intensité du pic quand le potentiel est balayé depuis des potentiels les plus négatifs (Eacc<Ep) [16].

II.4.3.5.Effet du temps d'accumulation

Le temps d'accumulation est évidemment un paramètre clé en cette technique après préconcentration à une électrode de mercure.

Nous observons, une augmentation de l'intensité du pic en fonction de l'augmentation du temps de dépôt, indiquant une augmentation de la concentration des ions à la surface de l'électrode. Une augmentation de l'intensité du pic, qui progresse jusqu' à devient quasi constante par la suite, s'explique par la saturation partielle de la surface du mercure, inhibant la formation de l'amalgame [16].

II.4.3.6Effet de la vitesse d'agitation

La diffusion des espèces à la surface de l'électrode est notamment dépendante de la vitesse d'agitation.

Il y a une corrélation entre l'intensité du pic et la vitesse d'agitation. Aux vitesses d'agitation plus importantes, les points s'écartent légèrement de la droite, ce qui signifie que le processus n'est plus seulement gouverné par la diffusion pure mais qu'il y a compétition avec un autre phénomène limitant la cinétique du processus réactionnel à la surface de l'électrode [16].

II.4.3.7.Gain de sensibilité

L'utilisation de la redissolution anodique permet de gagner facilement un facteur 1000 dans le domaine de la sensibilité, ce qui signifie que dans le cas de la polarographie classique on atteindra 10^{-6} M en concentration et que dans le cas de la redissolution à impulsion différentielle on atteindra des concentrations égales à 10^{-10} M.

II.4.3.8. Inconvénients

L'utilisation de l'électrode de mercure (électrode à goutte de mercure en redissolution pose un certain nombre de problèmes. Beaucoup d'espèces cibles ne peuvent pas être accumulées électrolytiquement, comme par exemple les composés organiques. D'autres analytes peuvent être accumulés de façon électrolytique, mais ne peuvent pas être analysés sur électrode de mercure à cause

de leur potentiel d'oxydation plus positif que celui du mercure, comme par exemple l'argent. A cela s'ajoutent les problèmes liés à la toxicité du mercure [19].

PARTIE EXPERIMENTALE

II. Partie expérimentale

II.1. Solutions utilisées

Pour mener notre étude nous avons préparé les solutions suivantes :

- Une solution tampon d'acétate 0,05 M ph= 4,6 servant d'électrolyte support, préparé à partir de l'acide acétique (99%, PROLABO®) et l'acétate de sodium (≥ 99,9%, Fluka®).
- Les solutions étalon de métaux utilisées ont été préparées à partir des solutions suivantes :
  - ✓ Zinc (Atomic adsorption, standard solution. 1000 $mg.mL^{-1}$ dans 2 wt % HNO_3. Fluka®).
  - ✓ Cadmium (Atomic adsorption, standard solution. 1000 ppm dans 5 wt % HNO_3. Specpure®).
  - ✓ Plomb (Atomic adsorption, standard solution. 1000 ppm dans 5 wt % HNO_3. Specpure®).
  - ✓ Cuivre (Atomic adsorption, standard solution. 1000 $mg.mL^{-1}$ dans 2 wt % HNO_3. Fluka®).

II.2. Dispositif expérimental

Pour tracer les polarogrammes, nous avons employé un polarographe de marque TraceLab 50 constitué par un analyseur de type POL150, du stand de mesure MDE150 et du logiciel Trace Master 5.



Figure(6) : image photographique de TraceLab 50

La cellule polarographique est composée :

D'une électrode de référence au (Ag/AgCl) en solution aqueuse saturée en KCl 3M, d'une électrode de travail à goutte de mercure pendante (HMDE) et d'une électrode auxiliaire constituée par un fil de platine.

Pour peser les réactifs servant à préparer les solutions, nous avons utilisé une balance analytique de marque (SARTORIUS).

Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau ultra pure (résistivité de l'ordre de 18 MΩ.cm) obtenu à l'aide d'un système de purification d'eau (ELGA).

II.3. Optimisations des paramètres et des conditions opératoires

II.3.1. Effet d'électrolyte support

L'électrolyte support est une solution tampon d'acétate (pH = 4,6). Les concentrations testées sont : 0,1M, 0,05M et 0,025M en acétate et en acide acétique. Les résultats obtenus (Figure 7) montrent que l'intensité de pic atteindre la valeur maximale quand la concentration de l'électrolyte support est de 0,05M. Cette concentration a donc été choisie comme une concentration optimale pour nos dosages.

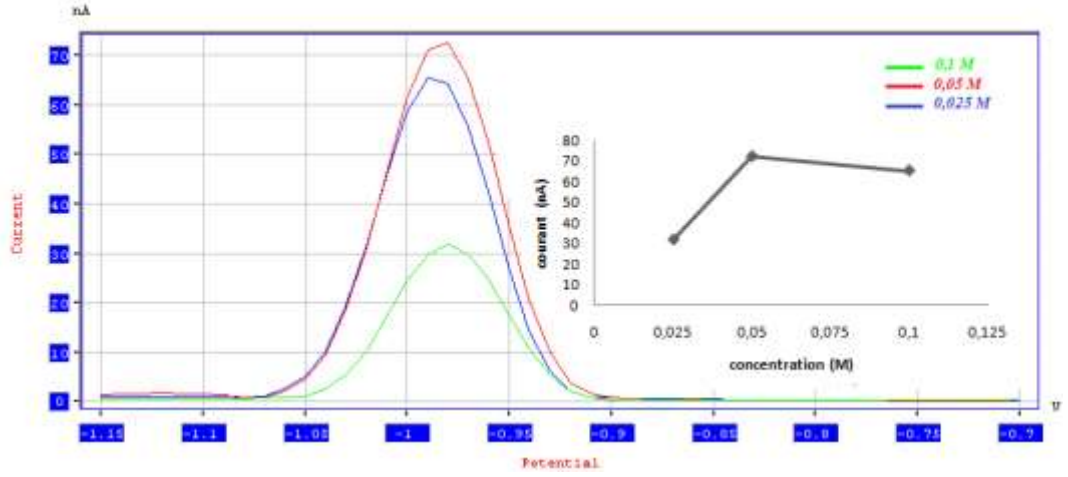


Figure (7) . Effet de l'électrolyte support sur l'intensité du pic de Zinc

II.3.2. Effet de la vitesse d'agitation

Les vitesses testées pendant l'accumulation sont 300rpm, 400rpm, 525rpm et 800rpm. Les résultats obtenus (figure 8) montrent que l'intensité de pic augmente avec la vitesse d'agitation.

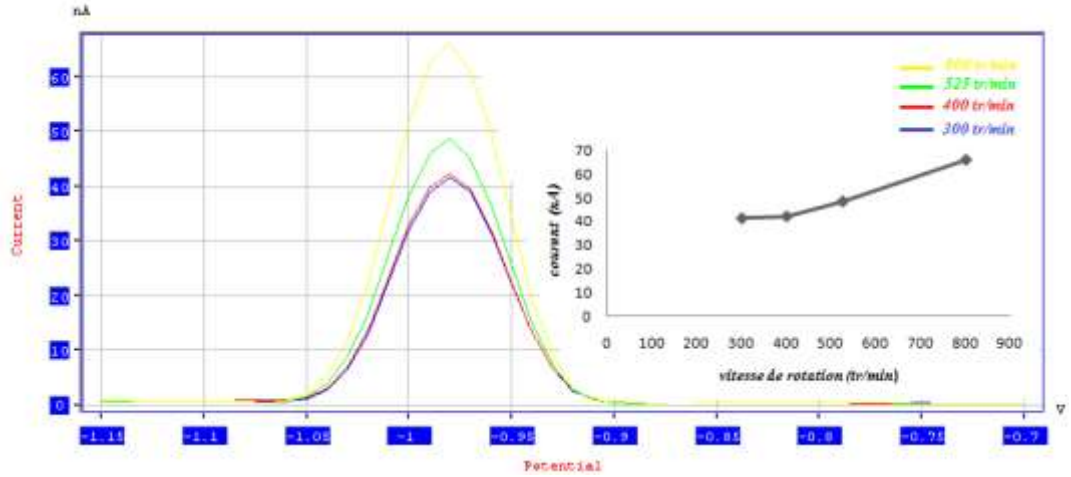


Figure (8) . Effet de la vitesse d'agitation sur l'intensité du pic de Zinc

La vitesse maximale 800rpm a été donc sélectionnée comme une vitesse optimale.

II.3.3. Effet de temps d'accumulation

Pour étudier l'effet du temps d'accumulation sur l'intensité du pic de zinc dans la gamme comprise entre 0 s et 500 s, nous avons procédé au tracé des polarogrammes (figure 9).

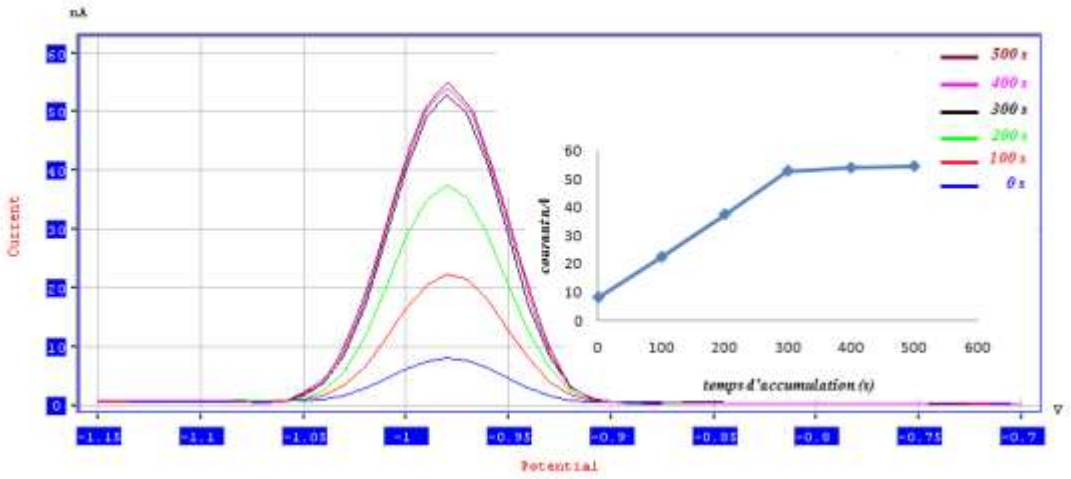


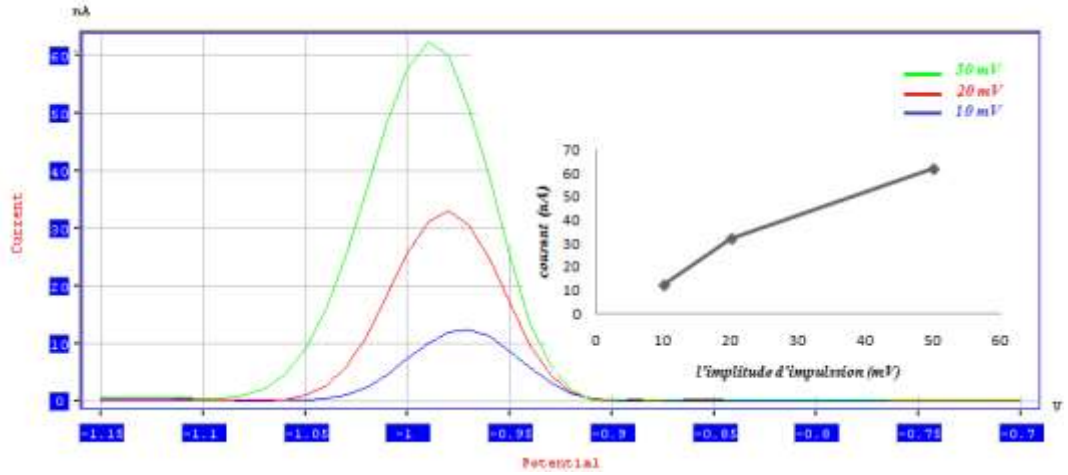
Figure (9) . Effet du temps d'accumulation sur l'intensité du pic de Zinc

La figure (9) montre que la hauteur de pic (i_p) croît avec le temps d'accumulation, pour atteindra une valeur stationnaire aux alentours de 300 s. Le temps d'accumulation t_{acc} = 300 s a été donc sélectionnée comme un temps optimal.

II.3.4. Effet d'amplitude des impulsions

Le POL150 propose 3 choix d'amplitude : 10 mV, 20 mV et 50 mV. Nous avons mis ces amplitudes sous test (figure 10).

Les résultats montrent que l'amplitude 50 mV nous donne la meilleur sensibilité, donc elle à été choisie comme une amplitude optimale.



Figure(10) : Effet d'amplitude d'impulsion sur l'intensité du pic de Zinc

Cette étude nous amène à proposer les conditionnes polarographiques suivantes :

Tableau (4) : les conditionnes polarographiques

Le temps de barbotage	300 s
Le temps de repos	3 s
Le temps d'accumulation	300 s
Le temps de formation d'une goutte	0,5 s
La vitesse d'agitation	800 $tr.min^{-1}$
Le temps de pulsation	40 s
L'amplitude des impulsions	50 mV
La vitesse de balayage	5 mV/s

II.4. Calcul de validation analytique

Le but de la validation d'une méthode d'analyse est de démontrer qu'elle correspond à l'usage pour lequel elle est prévue.

Pour cela il est important de définir certains termes fréquemment rencontrés en validations :

II.4.1. Limite de détection :

La limite de détection d'une méthode d'analyse est la plus petite quantité d'analyte qui peut être détectée mais pas nécessairement quantifiée comme une valeur exacte.

II.4.2.Limite de quantification :

Quantité la plus faible d'analyte dans un échantillon qui peut être déterminée quantitativement avec une fidélité « exprime l'étroitesse de l'accord (degré de dispersion, coefficient de variation) entre une série de mesures provenant des multiples prises d'un échantillon homogène dans les conditions prescrites[25]. » et une exactitude appropriée « appelée aussi justesse, exprime l'étroitesse de l'accord entre la valeur acceptée comme conventionnellement vraie (dite standard), et une valeur déterminée (moyenne) obtenue en appliquant un certain nombre de fois la procédure d'analyse [26]. »

La limite de détection et de quantification est validée par l'établissement de la droite d'étalonnage pour chaque métal. La figure (11) représente un polarogramme relatif au dosage de quatre ajouts des métaux suivants :

- ✓ Zinc : 20 - 80 µg/L.
- ✓ Cadmium : 0,55 - 2,2 µg/L.
- ✓ Plomb : 6 - 24 µg/L.
- ✓ Cuivre : 10 - 40 µg/L.

On ajoute les trois solutions des standards (volume et concentrations connus), et on trace le polarogramme de chaque ajout.

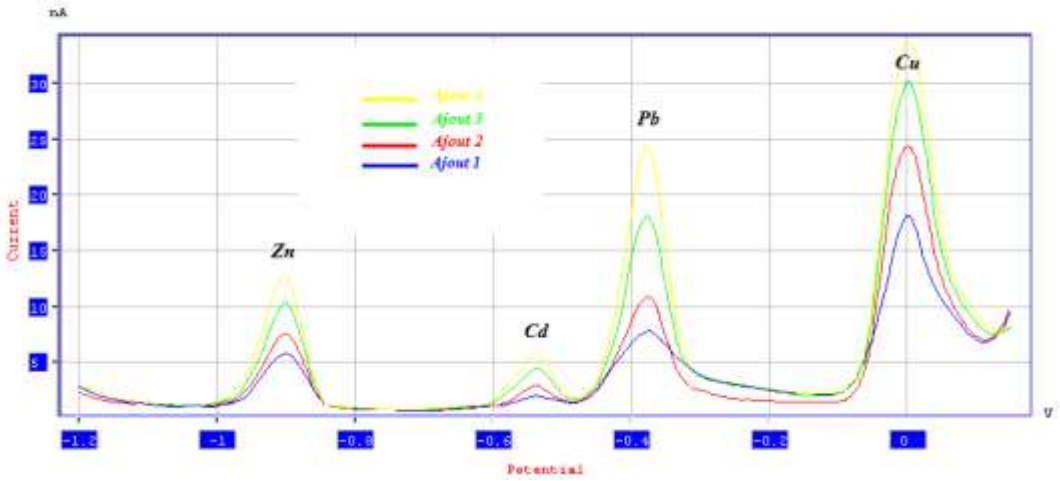


Figure (11) : Polarogrammes relatifs à diverses concentrations de Zn, Cd, Pb, Cu.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau (5) : Valeurs de I_{pic} pour différentes concentrations des standards

Les ions	ΔC (µg/L)	i_{pic} (nA)
Zinc	*20*	*2,721*
	40	*5,45*
	60	*8,25*
	80	*10,89*
Cadmium	*0,55*	*1,01*
	1,1	*1,98*
	1,65	*3,06*
	2,2	*4,1*
Plomb	*6*	*5,856*
	12	*11,706*
	18	*17,608*
	24	*23,456*
Cuivre	*10*	*8,621*
	20	*17,221*
	30	*25,836*
	40	*35,965*

Le traitement des résultats par ordinateur nous a permis a tracer les courbes d'étalonage pour les quatres ions métaliques.

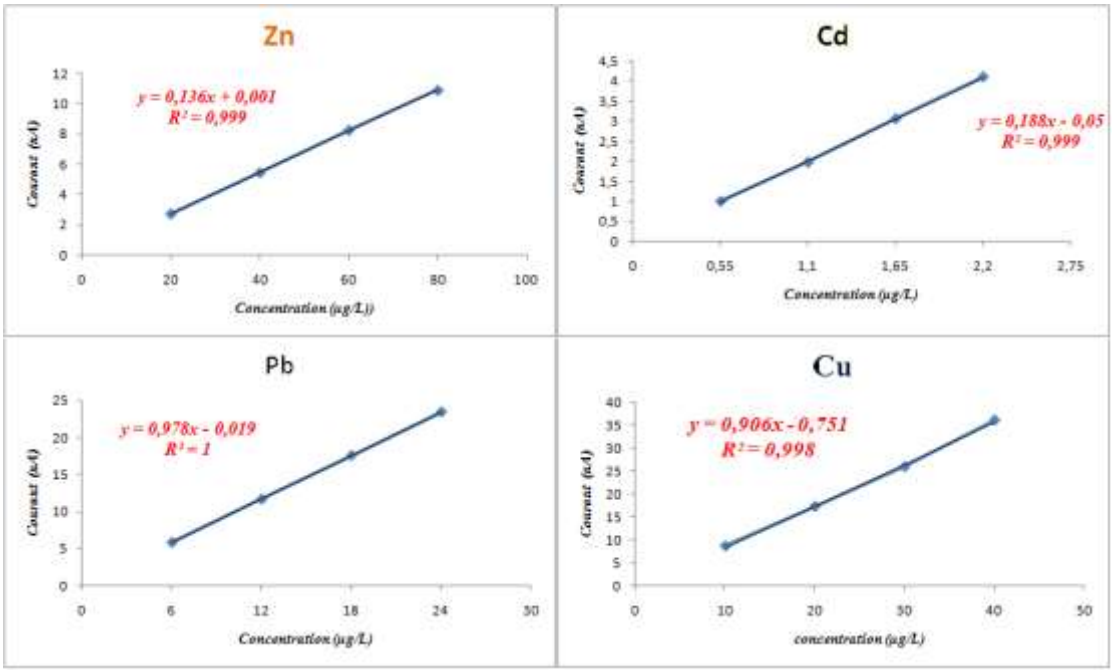


Figure (12) : les droites d'étalonnage pour les quatre ions métalliques : Zn, Cd, Pb et Cu

D'après [16] :

$L_Q = \frac{b+10S_b}{a}$ et $L_D = \frac{b+3S_b}{a}$

- S_b : écart type sur l'ordonné à l'origine il est calculé par la formule :

$$S_b = S_t \cdot \sqrt{\frac{1}{N-\frac{(\sum X_i)^2}{\sum X_i^2}}}$$

- S_t : écart type a résidu qu'on calculé on utilisant l'équation :

$$S_t = \sqrt{\frac{S_{yy}-m^2 S_{xx}}{N-2}}$$

- On a
  - ✓ $S_{yy} = \sum Y_i^2 - \frac{(Y_i)^2}{N}$
  - ✓ $S_{xx} = \sum X_i^2 - \frac{(X_i)^2}{N}$
  - ✓ $m = \frac{S_{yy}}{S_{xx}}$

Noter que S_{xx} et S_{yy} sont les sommes des carrés des écarts à la moyenne pour les valeurs individuelles de x et y.

m : la pente de la droite.

Tout calcul fait on trouvé les résultats présentés dans le tableau (6).

Tableau (6) : les limites de détection et de quantification pour les quatre métaux

	Zn	**Cd**	**Pb**	**Cu**
L_D (ng/L)	*85,56*	*17,83*	*27,21*	*7,54*
L_Q (ng/L)	*285,20*	*59,43*	*90,70*	*25,13*

II.5. Résultats et discussion

II.5.1. L'eau de Nestlé

A 10 mL de l'eau Nestlé placé dans la cellule on ajoute 10 mL de l'électrolyte support 0,05M et on trace le polarogramme de l'échantillon. On ajoute ensuite deux ajouts, les concentrations de ces ajouts sont choisies en fonction de celles attendues dans l'échantillon.

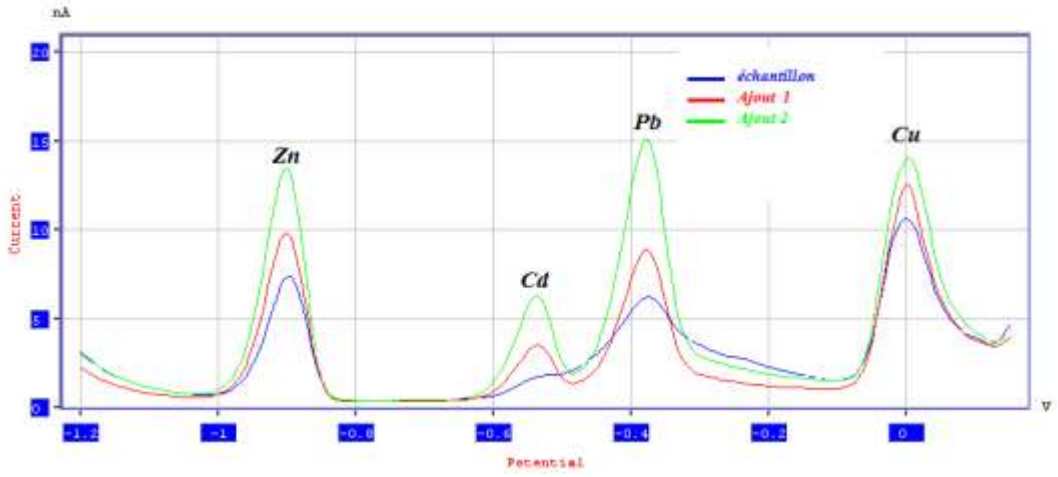


Figure (13) : polarogramme de l'eau Nestlé Zn, Cd, Pb et Cu

Le traitement des résultats par ordinateur nous a permis a tracer les courbes de dosage pour les ions métalliques :

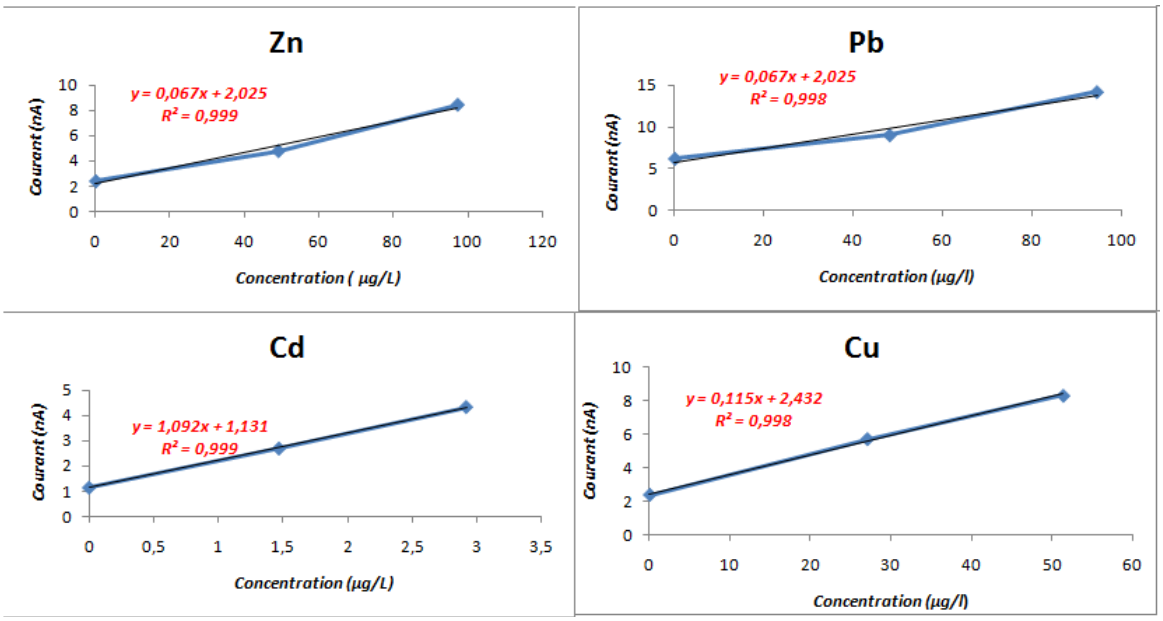


Figure (14) : les droites des ajouts dosées de l'eau Nestlé

En répétant quatre fois l'expérience relative à des concentrations fixes des ajouts, nous avons obtenu les résultats qui sont représentés dans les tableaux 7, 8, 9 et 10 .

Tableau (7) : les résultats des analyses du zinc dans l'eau de Nestlé

	C (µg/L)	M Moyenne arithmétique (µg/L)	d Ecart de la valeur moyenne	d^2 Carrés des Ecarts de la valeur moyenne ^{2}
1	*30,30*	*M = 31,065*	*-0,765*	*0,585*
2	*32,56*		*1,495*	*2,235*
3	*31,42*		*0,355*	*0,126*
4	*29,98*		*-1,085*	*1,177*
				$\sum d^2 = 4,123$

Dans la théorie mathématique des erreurs, il est prouvé qu'une représentation plus exacte de la valeur des erreurs dues au hasard s'obtient lorsqu' on utilise au lieu de la moyenne arithmétique l'écart quadratique moyen σ qui est calculé d'après la formule $\sigma = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$ où n : nombre de tests .

Ainsi en utilisant cette équation nous obtenons dans le cas du zinc :

$\sigma_{Zn} = \pm 1,172$ µg/L.

En utilisant cette même formule pour les autres ions métalliques on trouve les résultats présentés dans les tableaux suivants :

Tableau (8) : les résultats des analyses du cadmium dans l'eau Nestlé

N° de l'essai	C (µg/L)	M (µg/L)	d	d^2
1	*0.18*	*M = 0,19*	*-0.001*	1.10^{-6}
2	*0,20*		*0.001*	1.10^{-6}
3	*0,17*		*-0,002*	4.10^{-6}
4	*0.21*		*0,002*	4.10^{-6}
				$\sum d^2 = 10^{-5}$

$\sigma_{Cd} = \pm 0,0016$

Tableau (9) : les résultats des analyses du plomb dans l'eau Nestlé

N° de l'essai	C (µg/L)	M (µg/L)	D	d^2
1	*29,21*	*M = 29,625*	*-0,415*	*0.172*
2	*28,56*		*-1,065*	*1.134*
3	*30,12*		*0,495*	*0,245*
4	*30,61*		*0,985*	*0,970*
				$\sum d^2 = 2,521$

$\sigma_{Pb} = \pm 0,917$

Tableau (10) : les résultats des analyses du cuivre dans l'eau Nestlé

N° de l'essai	C (µg/L)	M (µg/L)	D	d^2
1	*20,31*	*M = 20,568*	*-0.258*	*0.067*
2	*19.26*		*-1 ,308*	*1.711*
3	*21,14*		*0,572*	*0,327*
4	*21,56*		*0.992*	*0,984*
				$\sum d^2 = 3{,}089$

$\sigma_{Cu} = \pm 1{,}015$

La théorie des erreurs démontre qu'avec un grand nombre d'expériences, on peut avec une probabilité ou un degré de certitude de α= 0,997, affirmer que l'erreur due au hasard ne sortira pas des limites de ±3σ.

Si le degré de certitude α admis peut être moindre, la limite des variations possible de la valeur x cherchée sera plus étroite. Par exemple pour α= 0,95 x= M ± 2σ.

Ces conclusions ne sont justes que dans le cas où le nombre d'essais est très grand, ce qui n'est pas réalisé toujours en pratique. Dans ce cas il faut se servir des méthodes de statistique mathématique les plus récentes applicables pour un nombre restreint de déterminations. La valeur de l'erreur est toujours proportionnelle à σ. Cependant celui-ci doit être d'abord multiplié par un certain facteur t_α qui dépend non seulement du degré de certitude mais aussi du nombre d'essais n, puis être divisé par $\sqrt{n}$. De cette manière, l'erreur probable due au hasard est égale à $\sum = \pm \frac{t_\alpha . \sigma}{\sqrt{n}}$.

Les limites, à l'intérieur desquelles la valeur x à déterminer peut se trouver, sont définies par la formule : $x = M \pm \sum = M \pm \frac{t\alpha * \sigma}{\sqrt{n}}$.

Le tableau.11 permet de déterminer t_α pour quelques valeurs de α et de n :

Tableau (11) les valeurs de tα pour les diverses grandeurs du degré de certitude α et du nombre d'essai n

α / K= n - 1	**0,5**	**0,7**	**0,9**	**0,95**	**0,99**	**0,999**
1	*1,00*	*1,96*	*6,31*	*12,71*	*63,66*	*636,62*
2	*0,82*	*1,34*	*2,92*	*4,30*	*9,92*	*31,60*
3	*0,76*	*1,25*	*2,35*	*3,18*	*5,84*	*12,94*
4	*0,74*	*1,19*	*2,13*	*2,78*	*4,60*	*8,61*
5	*0,73*	*1,16*	*2,04*	*2,57*	*4,03*	*6,86*

Dans notre travail, K= 4-1 =3. Si le degré de certitude proposé est α = 0,95, on trouvera la valeur de t_α=3,18.

Le mode de calcul nous permet de présenter nos résultats comme suit (tableau 12) :

Tableau (12) : les concentrations des métaux dans l'eau de Nestlé

Métal	Concentration (µg/L)
Zinc	*31,065 ± 1,863*
Cadmium	*0,19 ± 0,0025*
Plomb	*18.883± 1,54*
Cuivre	*20,568 ± 1,61*

II.5.2. Eau de Saida

A 10 mL de l'eau Saida placé dans la cellule on ajoute 10 mL de l'électrolyte support 0,05M et on trace le polarogramme de l'échantillon. On ajoute ensuite deux ajouts, les concertations de ces ajouts sont choisies en fonction de celles attendues dans l'échantillon.

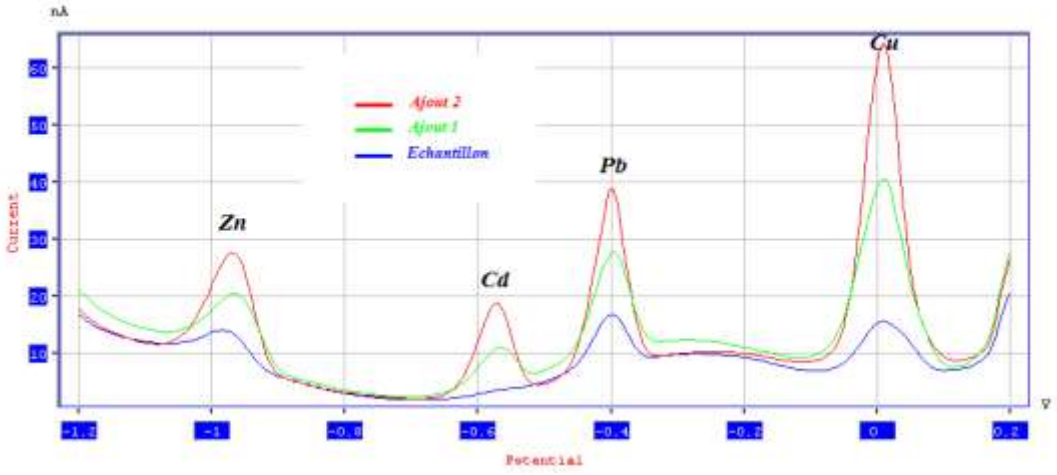


Figure (15) : polarogramme de l'eau Saida Zn, Cd, Pb et Cu

Le traitement des résultats par ordinateur nous a permis a tracer les courbes de dosages pour les quatres ions métalliques.

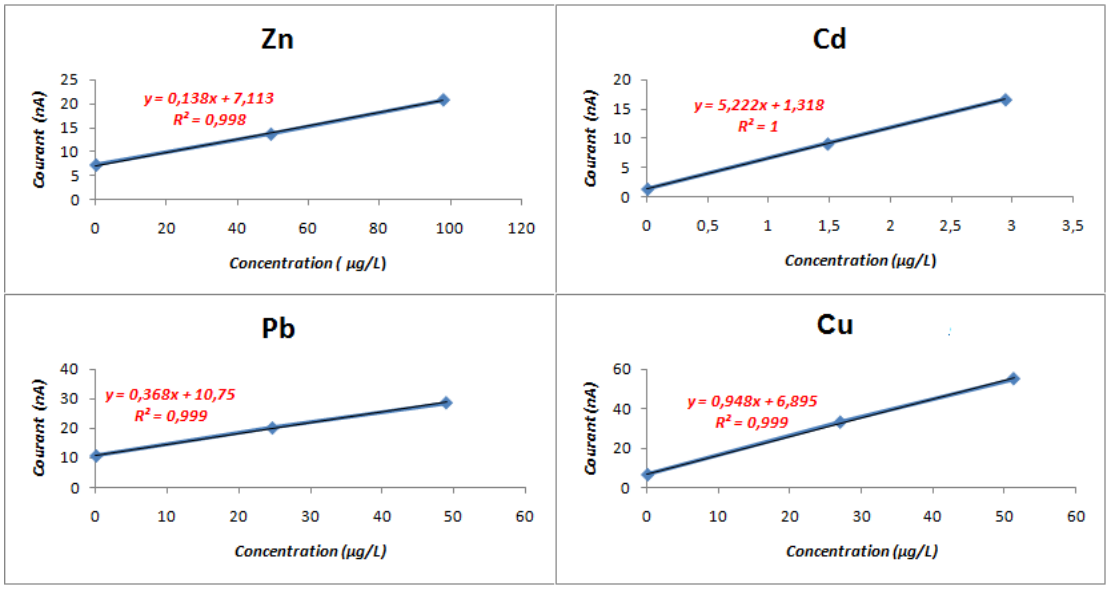


Figure (16) : les droites des ajouts dosées de Saida

Après analyse statistique, les concentrations des métaux lourds dans cet échantillon après soustraction de l'effet de blanc, sont données dans le tableau 13

Tableau (13) : les concentrations des métaux dans l'eau de Saida

Métal	**Concentration (µg/L)**
Zinc	*50,563 ± 1,944*
Cadmium	*0,359 ± 0,036*
Plomb	*28,71 ± 1.604*
Cuivre	8,67 ± 1.358

II.5.3. L'eau de Mansourah

A 10 mL de l'eau Mansourah placé dans la cellule on ajoute 10 mL de l'électrolyte support 0,05M et on trace le polarogramme de l'échantillon. On ajoute ensuite deux ajouts, les concertations de ces ajouts sont choisies en fonction de celles attendues dans l'échantillon

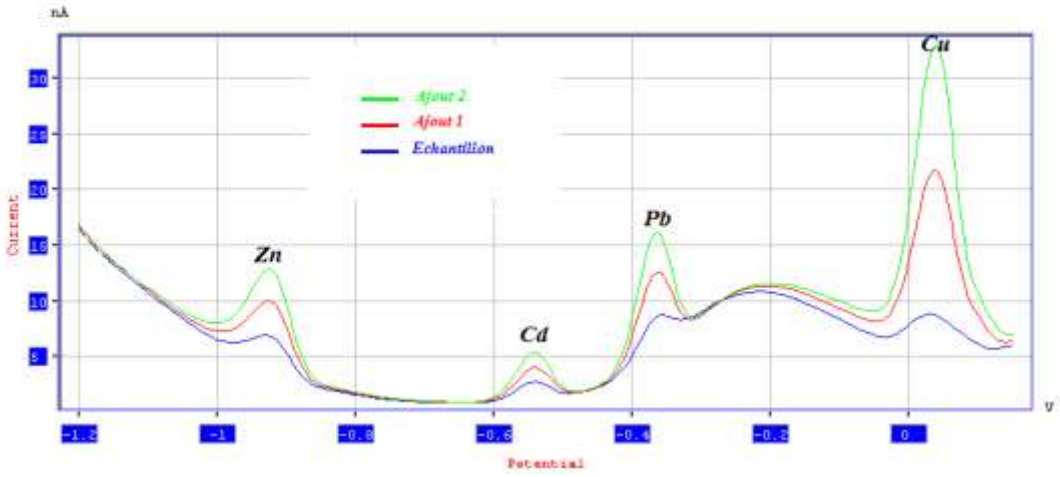


Figure (17) : polarogramme de l'eau Mansourah Zn, Cd, Pb et Cu

Le traitement des résultats par ordinateur nous a permis a tracer les courbes de dosages pour les quatres ions métalliques.

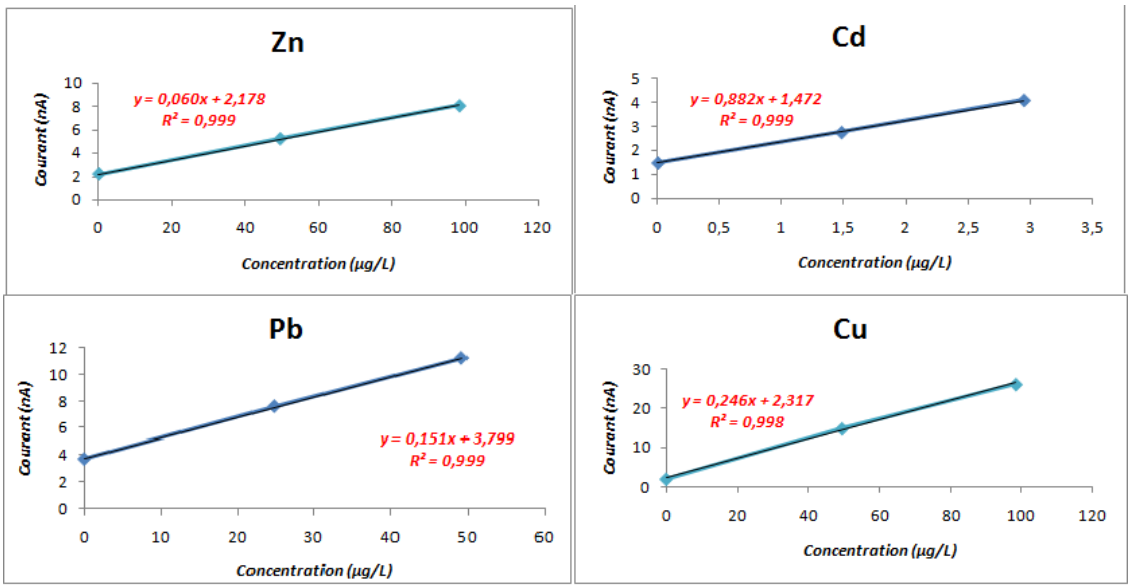


Figure (18) : les droites des ajouts dosées de Mansourah

Après analyse statistique, les concentrations des métaux lourds dans cet échantillon après soustraction de l'effet de blanc, sont données dans le tableau 14

Tableau (14) : les concentrations des métaux dans l'eau de Mansourah

Métal	**Concentration (µg/L)**
Zinc	*35,423 ± 1,336*
Cadmium	*1,53 ± 0,881*
Plomb	*24,356 ± 1.338*
Cuivre	9,953 ± 1.256

II.5.4. L'eau Auchan (l'Espagne)

A 10 mL de l'eau Auchan placé dans la cellule on ajoute 10 mL de l'électrolyte support 0,05M et on trace le polarogramme de l'échantillon. On ajoute ensuite deux ajouts, les concertations de ces ajouts sont choisies en fonction de celles attendues dans l'échantillon

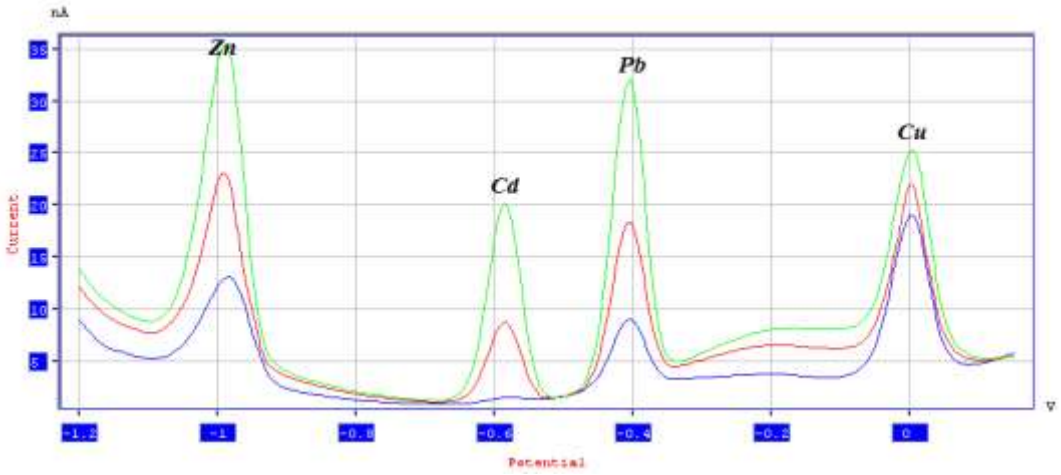


Figure (18) : polarogramme de l'eau Auchan Zn, Cd, Pb et Cu

Le traitement des résultats par ordinateur nous a permis a tracer les courbes de dosages pour les quatres ions métalliques.

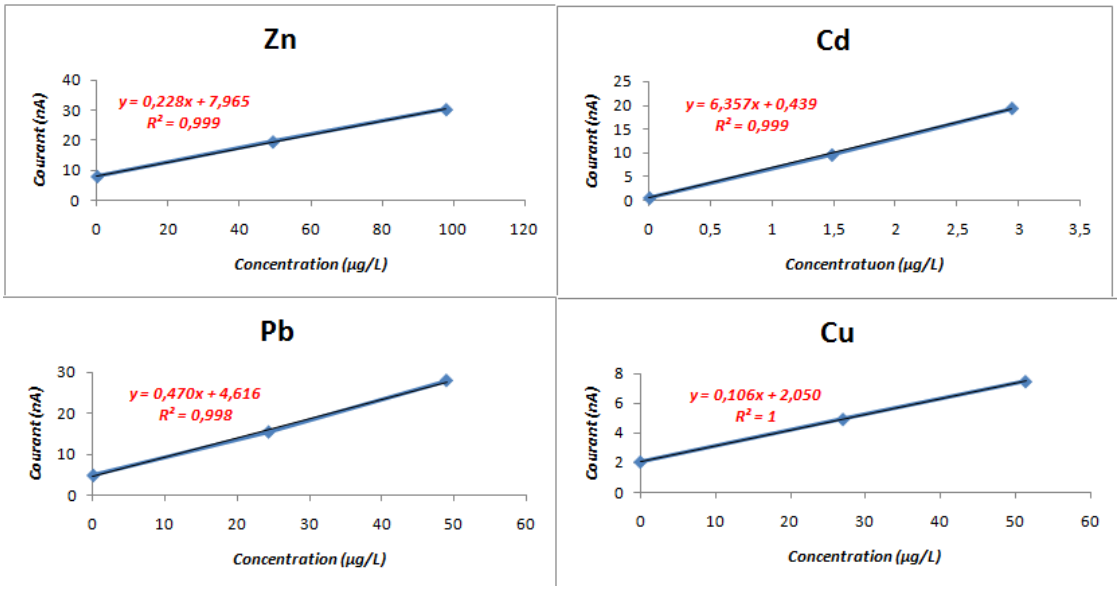


Figure (19) : les droites des ajouts dosées de l'eau Auchan

Après analyse statistique, les concentrations des métaux lourds dans cet échantillon après soustraction de l'effet de blanc, sont données dans le tableau 15.

Tableau (15) : les concentrations des métaux dans l'eau Auchan

Métal	**Concentration (µg/L)**
Zinc	*43.523 ± 1,642*
Cadmium	*0.082 ± 0,036*
Plomb	*9.526 ± 0,823*
Cuivre	18.254 ± 1.562

II.5.5. L'eau de robinet

A 10 mL de l'eau de robinet placé dans la cellule on ajoute 10 mL de l'électrolyte support 0,05M et on trace le polarogramme de l'échantillon. On ajoute ensuite deux ajouts, les concertations de ces ajouts sont choisies en fonction de celles attendues dans l'échantillon

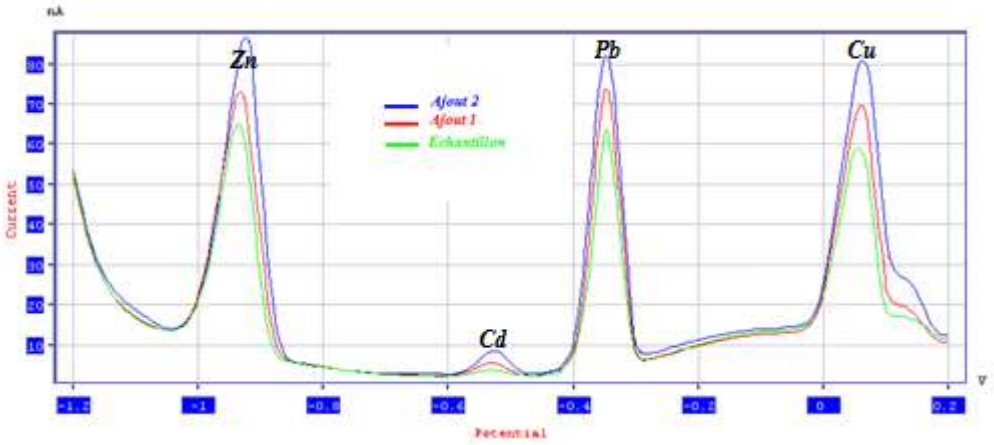


Figure (20) : polarogramme de l'eau de robinet Zn, Cd, Pb et Cu

Le traitement des résultats par ordinateur nous a permis a tracer les courbes de dosages pour les quatres ions métalliques

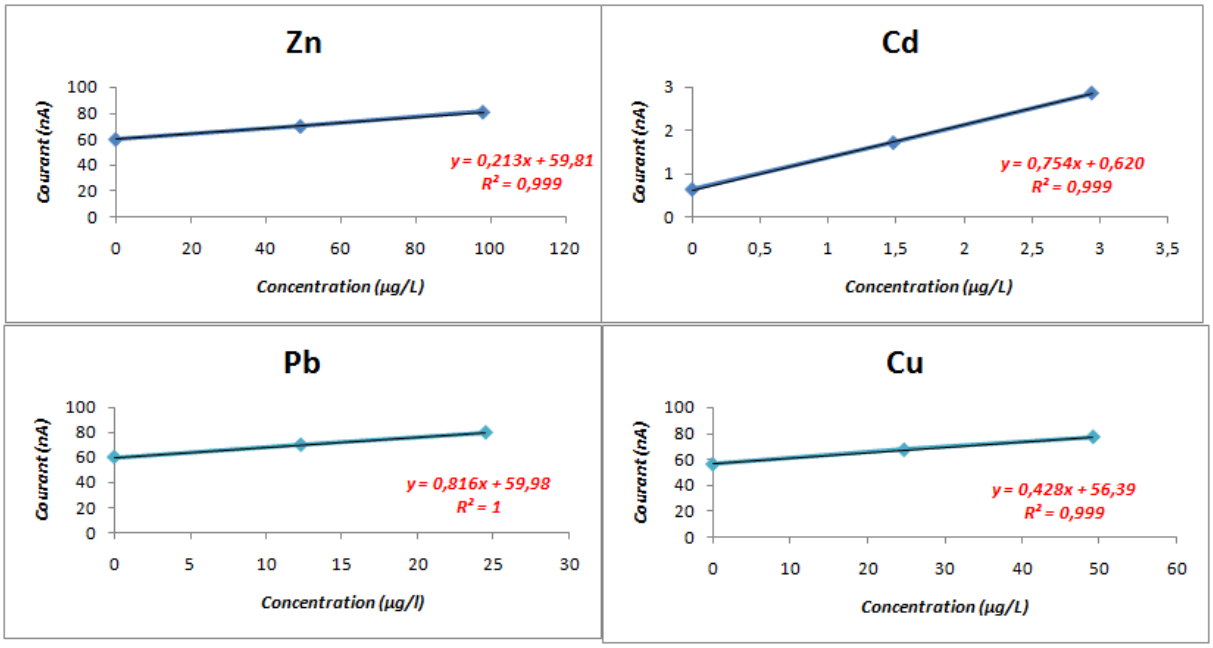


Figure (21) : les droites des ajouts dosées de l'eau de robinet

Après analyse statistique, les concentrations des métaux lourds dans cet échantillon après soustraction de l'effet de blanc, sont données dans le tableau 16.

Tableau (16) : les concentrations des métaux dans l'eau de robinet

Métal	**Concentration (µg/L)**
Zinc	*296,97 ± 15,472*
Cadmium	*0.926± 0,102*
Plomb	*79,5 ± 5,223*
Cuivre	135,45 ± 10. 45

➢ **Tableau récapitulatif**

Tableau (17) : les concentrations des métaux lourds dans les cinq échantillons

	Zinc (µg/L)	**Cadmium (µg/L)**	**Plomb (µg/L)**	**Cuivre (µg/L)**
Nestlé	*31,065*	*0,19*	*29,625*	*20,568*
Saida	*50,563*	*0,359*	*28,71*	8,67
Mansourah	*35,423*	*1,53*	*24,456*	*24,356*
Auchan	*43.523*	*0,082*	*9 ,526*	*18,254*
L'eau de robinet	*296,97*	*0,926*	*79,5*	135,45
Les normes OMS	3.10^3	*3*	*10*	2.10^3

➢ **Discussion**

- Les eaux embouteillées en Algérie dépassent les normes OMS en teneur de plomb.
- Le plomb retrouvé dans l'eau de robinet provient de certaines composantes du système de distribution. Les principales sources de plomb sont les entrées de service en plomb (canalisation raccordant le bâtiment aux conduites municipales) ou la tuyauterie interne du bâtiment (soudures en plomb, anciens tuyaux en plomb, accessoires de plomberie, etc.).
- Pour les autres ions métalliques les résultats sont conformes aux normes exigées par l'OMS.

CONCLUSION

Nos résultats expérimentaux ont montré que :

- La redissolution anodique suivie par polarographie impulsionnelle différentielle est suffisamment sensible pour doser simultanément le zinc, cadmium, plomb et le cuivre dans l'eau même à l'état de traces.
- Les limites de détection sont respectivement 85, 18, 27 et 7,5 ng/L pour le zinc, le cadmium, le plomb et le cuivre.
- Hormis le plomb, les eaux embouteillées répondent positivement aux normes exigées.
- Comme perspectives d'avenir, il est souhaitable d'étendre l'étude de l'eau de mer et aux de rejet industriel de la wilaya de Tlemcen.

RÉFÉRENCES

[1] : **BENDADA. Kh** ; «Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds », thèse de Magister – Constantine –Algérie, [2014].

[2] : **Blaurock-busch. E phd** ; « Les pathologies liée aux métaux neurotoxiques » Édition numérique, Genève -France, [2013]

[3] : **Jacques B** ; « Les métaux toxiques », édition Holosys, Paris –France, [2010].

[4] : **Davide .C** ; « Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain », édition FAO, Rome –Italie, [1994].

[5] : **Matias. M** ; « Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique ». Thèse doctorat, Toulouse - France, [2008].

[6] : **Stellio N**. « Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, mytilus galloprovincialis, en milieu méditerranéen ». Thèse de doctorat, Toulon -France, [2005].

[7] : **John L** « Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation », Edition Technip, Paris -France [2011].

[8] : **William G**. « Physiologie végétale », édition de boeck, Paris -France, [1995]

[9] : **Raoul C**. « Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales ». Édition France Agricole, Paris –France, [2005].

[10] : **Cédric H**, « Optimisation et validation de deux méthodes de dosage dans le cadre de la mise au point d'un dispositif intra-utérin à libération hormonale contrôlée », Mémoire présenté en vue de l'obtention du D.E.A, Liège -Belgique [2006].

[11] : **Nadia M**, « Etude électrochimique des dérivés de l'acide 2-nitrophenyl sulffonylacetique », mémoire de magister, Skikda -Algérie, [2010].

[12] : **Didier D**, « dosage du bismuth et du cobalt par polarographie impulsionnelle avec redissolution anodique », thèse de doctorat, Metz -France, [1978].

[13]: **Walt B**, **«**Instrumentation Reference Book**»**, edition Fourth, Burlington, USA, [2003].

[14]: **Douglas A**, **Skoog,F.** « Principes d'analyse instrumentale », édition de boeck, Paris -France,[2003]

[15]: **Kamala Z**; « Introduction to Polarography and Allied Techniques », édition new age, Oxford -Angleterre , [2008].
[16] : **Attar Tarik M**, « dosage des éléments traces dans le sang humain par voltampérométrie à redissolution anodique et /ou cathodique », thèse de doctorat, Tlemcen –Algérie, [2012].

[17] : **Céline C**, « Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies "Silicium et Polymères" pour l'étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée », Toulouse -France, [2010].
[18] **Sébastien D**, « Détection électrochimique du Nitrométhane pour un détecteur de traces d'explosifs par concentration en milieu liquide », thèse de doctorat, Val-de loire -France, [2013].
[19] : **Heitzmann M**. « matériaux moléculaires pour l'analyse voltammétrique de cations métalliques », Thèse doctorat, Saint-Martin-d'Hères -France, [2006].
[20] : **Carlos J**. « Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides ». Thèse doctorat, Paris –France, [2013].
[21] : **Djouadi F** ; « Essai d'adsorption du cadmium par des bentonites Algériennes », Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Alger -Algérie, [1992].
[22] : **Haguenoer J-M et Furon d** ; « Toxicologie et hygiène industrielle », Tome 1 Editions Technique et Documentation, Lavoisier – France, [1981].
[23] : **Mohammed M** ; « Essai d'élimination du cadmium en solution aqueuse par certains matériaux d'origine naturelle » thèse de magister, Tlemcen -Algérie [2002].
[24] : **Jeanne M**; « Encyclopédie de sécurité et de santé au travail », Edition Chantal Dufresne, Genève – France, [2000].
[25] : **Feinberg M** ; « Validation interne des méthodes d'analyse », technique de l'ingénieur, Paris –France, [1995].
[26] : **Barcelo D** ; « Sample handling and trace analysis of pollutants techniques, applications and quality assurance ». Edition Elsevier Science. Oxford -Angleterre , [2000].

الخلاصة:

العناصر ذات المقدار الضئيل هي عناصر غير عضوية، وجود فائض أو نقص في هذه العناصر يسبب اضطرابات بيولوجية هامة. هنالك العديد من الأساليب الفيزيوكيميائية المتاحة للمحلل، إن الطرق الكهروكيميائية تحتل مكانا خاصا في الأساليب المتاحة للتحليل. إن طريقة إعادة التحليل الأنودية طريقة حساسة و موثوقة، تم تطويرها من أجل تحديد كمية الزنك، الكادميوم، الرصاص و النحاس في الماء الشروب. تحديد كمية هذه العناصر يعتمد على تجميع هاته الأخيرة على قطرة الزئبق المثبتة و التي تمثل قطب العمل. من أجل الحصول على حساسية عظمى، تم تجريب مختلف الشروط التجريبية مثل : سرعة التحريك، تركيز الإلكتروليت الداعم، شدة النبض و وقت التراكم، نتائج العمل بهاته الشروط جيدة و يمكن الاعتماد عليها من أجل تحليل تراكيز ضئيلة جدا

مفتاح الكلمات: إعادة التحليل الأنودية، العناصر ذات المقدار الضئيل، المصادقة التحليلية، الماء الصالح للشرب.

Abstract:

Essential trace elements are inorganic substances, insufficient or excess intakes cause biological predictable. There are many physicochemical methods available to the analyst, the electrochemical methods occupies a special place in the methods of analysis. The anodic stripping is a sensitive and reliable method, it was developed to determinate the rate of zinc, cadmium, lead and copper in water. The determination of these elements is based on the adsorptive accumulation of ions at a hanging mercury drop electrode. To achieve high sensitivity, many experimental and instrumental variables were investigated such as stirring speed, concentration of supporting electrolyte, pulse amplitude and accumulation time, the results obtained with these conditions are great and we can use it to analyze trace concentration.

Key words: anodic stripping, trace elements, Analytical validation, drinking water.

Résumé :

Les éléments traces sont des éléments inorganiques dont l'excès ou le déficit de manière prévisible des perturbations biologiques. Parmi les nombreuses méthodes physico-chimiques à la disposition de l'analyste, les méthodes électrochimiques occupent une place particulière dans les méthodes d'analyse. La redissolution anodique c'est une méthode sensible est fiable, elle a été développée pour déterminer la taux de zinc, cadmium, plomb et cuivre dans l'eau potable. La détermination du ces éléments repose sur l'accumulation d'adsorption du ces ions sur un électrode de travail a goutte de mercure pendante. Pour obtenir une haute sensibilité plusieurs conditions expérimentales ont été testé tell que : la vitesse d'agitation, la concentration de l'électrolyte support, l'amplitude d'impulsion et le temps d'accumulation, les résultats obtenues par ces conditions optimales sont meilleurs et on peut l'utiliser pour déterminer les concentrations traces.

Mots clés : redissolution anodique, les éléments traces, validation analytique, l'eau potable.