

N° d'ordre : 08/2008-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
«HOUARI BOUMEDIENE»

FACULTE DE CHIMIE



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques**

M^{elle} GHOUILA ZAHIA

THEME

***ÉLECTRORÉDUCTION DU CUIVRE (II) SUR
ÉLECTRODE CHIMIQUEMENT MODIFIÉE
D'ÉTAIN. IONS INTERFERENTS***

Soutenue publiquement le 27 / 02 /2008, devant le jury composé de :

M. B.Y. MEKLATI	Professeur USTHB	Président
M. A. BENCHETTARA	Professeur USTHB	Directeur de thèse
M^{me} S.DJEBBAR	Professeur USTHB	Examinatrice
M. A. KHELIFA	Maître de Conférences UST Blida	Examineur
M. M. AMARA	Maître de Conférences USTHB	Examineur

Dédicaces

À tous ceux qui œuvrent pour que la parole d'Allah soit la plus haute.

*À ceux que j'ai de précieux, mes chers parents, qu'Allah les bénisse
et les protège.*

À mon adorable petit frère Saïd et son futur épouse.

*À mes frères Mahmoud et Sid Ali et leur épouse respective Isma et
Nora pour leurs encouragements.*

*À mes chères et adorables nièces, la sage Majdalina, la surprenante
Sabrina et la malicieuse Ines*

À mon oncle Mohammed, qui veut pour moi ce qui y'a de meilleur.

À ma tante et sa fille pour leurs gentilleses.

*À tous ceux qui partagent avec moi le sentiment le plus noble sur terre
l'amitié.*

Remerciements

Avant de commencer, sachez une chose que celui qui ne remercie pas les gens ne sait pas remercier Allah, sur ce je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail quelque soit la nature de cette contribution (une idée, un conseil, un sourire, une remarque même si elle est désobligeante).

Tout d'abord, je remercie le CRAPC qui m'a donné l'opportunité de continuer mes études et spécialement merci à Mr B.Y MEKLATI, le Directeur du CRAPC pour sa politique de formation donnant à chacun qui mérite l'opportunité d'aller de l'avant dans les études.

Le travail a été réalisé au laboratoire d'Électrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale de l'USTHB, dirigé par Mme le Professeur R. KESRI à qui j'adresse mes sincères remerciements.

Je tiens à exprimer mon respect le plus profond à Mr A. BENCHETTARA, d'abord pour m'avoir comptée parmi son effectif mais aussi pour m'avoir fait confiance dans l'accomplissement de ce travail, je le remercie vivement.

J'exprime ma profonde gratitude à monsieur le Professeur B.Y MEKLATI de m'avoir honoré par son acceptation de présider le jury de ce mémoire.

Egalement tous mes remerciements les plus sincères aux examinateurs de ce modeste travail à Mme le Professeur S. DJEBBAR de l'USTHB, à Mr le Maître de Conférences KHELIFA de UST Blida et à Mr le Maître de Conférences M. AMARA de l'USTHB qu'ils en soient tous chaleureusement remerciés.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr M. A. LADJOUZI, pour ses encouragements et précieux conseils.

Merci à Monsieur S. AMARA, Maître de Conférences à l'USTHB et membre du laboratoire Métallurgie pour m'avoir dépanner en mettant à ma disposition le métal de l'électrode de travail, merci aussi à tous ses chercheurs.

Par peur d'omettre des noms, je voudrais remercier tous les membres du laboratoire Electrochimie-corrosion qui ont fait part de leurs encouragements et pour certain de m'avoir fait bénéficier de leurs expériences dans le vaste domaine de l'électrochimie.

Je tiens à remercier mes collègues du CRAPC tout corps confondu (corps administratifs, corps de soutien et corps de la recherche) pour l'ambiance très amicale entretenue sur le lieu de travail.

Mes remerciements vont également aux membres du Laboratoire d'Analyse Organique Fonctionnelle et en particulier aux professeurs BADJAH et BAALIOUAMER.

Abréviations

ARS : Rouge d'alizarine sulfonique

ASV : Voltammétrie par redissolution anodique (anodic stripping voltammetry)

C_x : Concentration de l'espèce x en solution (mol cm⁻³)

CSV : Voltammétrie par redissolution cathodique (cathodic stripping voltammetry)

CAdSV : Voltammétrie adsorptive catalytique par redissolution (catalytic adsorptive stripping voltammetry)

A : Ampère

D_x : Coefficient de diffusion de l'espèce x en (cm²s⁻¹)

Delta (δ_x) : épaisseur de la couche de diffusion de Nernst de l'électrode

ECM : Electrode chimiquement modifiée

ECS : Electrode au Calomel saturé

E_{anodique} : Potentiel anodique

E_{cathodique} : Potentiel cathodique

EDT : Electrode à disque tournant

ENH : Electrode normale à Hydrogène

ENM : Electrode non modifiée

EPC : Electrodes à pâte de carbone

E_p : Potentiel de pic

F : Constante de Faraday. (96485 C mol⁻¹)

GF-SAA : Spectrométrie d'Absorption Atomique au Four Graphite

K : Constante de dismutation

I_l : Densité de courant limite en A.cm⁻²

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry: torche à Plasma à Haute Fréquence couplé à un Spectromètre de Masse.

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma – Absorption Emission Spectrometry: torche à Plasma à Haute Fréquence couplé à une Absorption Atomique à Émission de Flamme.

μA : Micro Ampère

I_{anodique} : Courant anodique

I_{cathodique} : Courant cathodique

i_{lim} : Courant limite

i : densité de courant total ($A.cm^{-2}$)

i_k : densité de courant cinétique ($A.cm^{-2}$)

i_{Levich} : densité de courant limite de diffusion ($A cm^{-2}$)

n : Nombre de moles d'électrons de la réaction d'électrode.

Omega (ω) : Vitesse de rotation de l'électrode ($rads^{-1}$)

ppb: partie par billion

ppm: partie par million

Re : Nombre de Reynolds

SAA: Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

ν : Viscosité cinématique de la solution ou se trouve l'espèce x ($cm^2 s^{-1}$)

VC : Voltammétrie cyclique

Sommaire

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I Rappels bibliographiques	3
I- Introduction	3
I-1. Electrode chimiquement modifiée (ECM)	3
I-1-2. Intérêt des électrodes chimiquement modifiées	4
I-1-3. Différents types d'électrodes chimiquement modifiées	4
I-1-3-a. Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées	4
I-1-3-b. Les électrodes chimiquement modifiées par auto -assemblage ou greffage	5
I-1-3-c. Les électrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique	5
I-2. Mode d'accumulation ou de préconcentration	5
I-2-1. Par échange d'ions	5
I-2-2. Par complexation	6
I-2-3. Choix de l'agent chélatant modificateur	6
I-2-3 a. Structure chimique de l'alizarine (ARS)	7
I-2-3-b. Caractéristiques physico-chimiques de l'alizarine	7
I-3. Electrodes à disque tournant	9
I-3-1. Définition	9
I-3-2. Fonctionnement	9
I-3-3. Intérêt des électrodes à disque tournant (EDT)	10
I-3-4-a. Le nombre de Reynolds	10
I-3-4-b. Equation de diffusion convective	11
I-3-4-c. L'équation d'activation-diffusion	12
I-4. Spécificité de l'électrode d'étain	12
I-4-1. Propriétés physico-chimiques de l'étain	13
I-4-2. Paramètres de stabilité et de corrosion de l'étain	14
I-5. Propriétés électrochimiques de cuivre	15
I-5-1. Définition	15
I-5-2 Propriétés électrochimiques	16
I-5-3. Complexants de cuivre	17
I-6. Méthodes électrochimiques	18
I-6-1. Méthode potentiométrique (ISE)	18
I-6-2. Méthodes voltampérométriques	19

I-6-3. Principe de la voltammétrie par redissolution « stripping voltammetry».....	19
I-6-3.a. La voltammétrie par redissolution anodique ou cathodique sur électrode de mercure	20
I-6-3.b. La voltammétrie par redissolution anodique ou cathodique sur électrode solide ..	21
I-6-4.Fonctionnement de la voltammétrie par redissolution	21
I-6-4.a Étape de préconcentration	22
I-6-4.b. Étape de redissolution	23
Chapitre II Méthode d'étude	24
A. Méthode électrochimique.....	24
II-1. Introduction.....	24
II-2. La voltammétrie adsorptive catalytique par redissolution (CAdSV)	25
II-3. La voltammétrie cyclique	26
II-3.1. Principe	26
II-3.2. Voltammogrammes.....	26
II-4. Études des différents paramètres de la méthode(CAdSV).....	27
II-4.1. Étape de préconcentration	27
II-4.1.a. Modification de l'électrode de travail et temps de modification	27
II-4.1.b. Complexation de Cu (II) et temps de complexation par un agent organique chélatant	27
II-4.1.c. Potentiel et temps d'accumulation.....	28
II-4.1.d. Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant	28
II-4.2. Étape de détermination (mesure)	28
II-4.2.a. Domaine de balayage du potentiel.....	28
II-4.2.b Vitesse de balayage du potentiel.....	29
II-4.2.c Système Catalytique.....	29
II-4.2.d. Désaération du milieu.....	30
B. Méthode spectrophotométrique	31
II-5.1.Introduction	31
II-5.2. Principe	31
II-5.3. Appareillage	32
II-5.4. Quelques applications.....	32

Chapitre III Matériels et conditions expérimentales.....	33
III- Introduction	33
A. Méthode électrochimique.....	33
III-1. Montages expérimentaux.....	33
III-1.1. Chaîne électrochimique	33
III-1.2. Cellule électrochimique.....	34
III-2. Electrodes	35
III-2.1. Electrode de travail	35
III-2.2. Electrode de référence	35
III-2.3. Electrode auxiliaire	35
III-2.4. Préparation de l'électrode de travail.....	35
III-3. Réactifs	35
III-4. Procédure	36
III-5. Paramètres optimisés de l'analyse	36
B. Méthode spectrométrique	37
III-4. Montage expérimental	37
III-4.1. Matériel	37
III-4.2. conditions expérimentales.....	38
Chapitre IV Résultats et discussions	39
IV. Introduction	39
Partie A : Optimisation des paramètres de la méthode	39
IV-1. Modification de l'électrode d'étain par l'Alizarine (ARS).....	39
IV-1.1. Voltammogrammes des processus interfaciaux, en absence d'ARS	39
IV-1.2. Voltammogrammes des processus inter faciaux, en présence d'ARS	41
IV-1.3. Temps de modification de l'électrode	44
IV-2. La complexation.....	45
IV-3. Effet de la concentration de l'Alizarine (ARS) sur l'électroreduction du Cu (II)	47
IV-4. Électrolyse du complexe Cu (II)-ARS.....	49
IV-5. Méthode de préconcentration.....	50
IV-6. Effet du potentiel et temps d'accumulation	52
IV-6.1 Effet du potentiel d'accumulation.....	52
IV-6.2 Effet du temps d'accumulation	54

IV-7. Effet de la concentration du catalyseur $K_2S_2O_8$	56
IV.8. Effet du p H de la solution tampon	58
IV-9. Effet du dioxygène	61
IV-10. Effet de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant	62
IV-10.1. Traitement selon Levich	63
IV-10.2. Traitement selon Koutecky-Levich.....	63
IV-11. Effet de la vitesse de balayage du potentiel	64
IV-11.1. Adsorption.....	66
IV-11.2. Diffusion	66
IV-12. Réversibilité du système	67
IV-13. Détection des ions de cuivre à différentes concentrations.....	69
Partie B : Étude des ions interférant avec Cu (II)	72
IV-14. Étude de l'interférence d'ions dans l'électroréduction du Cu (II).....	72
IV-14.1. Étude de l'interférence des anions dans l'électroréduction de Cu (II).....	72
IV-14.2. Étude d'interférence des cations dans l'électroreduction du Cu (II)	74
Chapitre V Applications	78
V- Introduction	78
V-1. Méthode électrochimique	79
V- 2. Méthode spectrophotométrique	80
Conclusion	81

Introduction

Introduction

Le cuivre fait partie des métaux lourds ; il est considéré comme polluant environnemental toxique lorsque sa teneur dépasse 0,5 mg/Kg de masse corporelle [1]. A une plus faible concentration, l'élément cuivre est essentiel au processus physiologique normal.

Le cuivre est rencontré dans la nature, dans différentes matrices, (eaux, sols, air), sous diverses formes ; les formes les plus couramment rencontrées sont les ions cuivrique et cuivreux libres ou complexés et les oxydes.

La plupart des techniques performantes par leur sensibilité et leur sélectivité telles que ICP-MS, SAA, ICP-AES et GF-SAA sont très coûteuses pour des analyses de routine. Le développement de nouvelles méthodes pour la quantification des traces de métaux lourds comme le cuivre, représente un vrai challenge. De là, l'idée de rechercher et développer des techniques moins onéreuses mais aussi sélectives que sensibles pour l'analyse de traces de métaux lourds est née. Parmi ces techniques nouvellement introduites dans le domaine des analyses fines, les méthodes électrochimiques et plus particulièrement la voltammétrie occupent une place de choix [2].

Dans cette contribution, nous nous sommes intéressés à la détermination de traces de Cu (II) sur électrode d'étain [3], chimiquement modifiée par l'alizarine. Ce mémoire est divisé en deux parties.

Dans une première partie, nous présentons l'électroréduction du cuivre (II) à l'état de traces, sur électrode à disque tournant d'étain, sous des conditions opératoires optimisées. Le choix judicieux de certains paramètres de l'analyse, tels que le pH, le potentiel d'accumulation, le temps d'accumulation, la méthode de préconcentration, le temps de modification de l'électrode, le temps de complexation, la vitesse de balayage du potentiel, l'intervalle de potentiel exploré, l'agent chélatant, le catalyseur et d'autres paramètres, a permis de mieux finaliser la seconde partie du travail.

Sachant que l'ion cuivre (II) existe dans la nature en présence d'autres espèces ioniques, nous avons consacré la seconde partie de ce travail à l'éventuelle interférence de ces ions sur l'électroréduction du cuivre (II).

Cette contribution est présentée en cinq chapitres ; le premier résume l'étude bibliographique consacrée aux techniques utilisées. Le second chapitre traite de la méthode d'analyse électrochimique et du milieu utilisé pour le dosage des traces de cuivre (II).

Le chapitre (III) traite de la partie expérimentale où nous exposerons les paramètres optimisés entrant dans l'analyse du cuivre (II).

Le quatrième chapitre est consacré aux résultats de l'optimisation des différents paramètres intervenant dans le dosage du cuivre (II) qui seront discutés et interprétés. Le cinquième chapitre donne les résultats de l'application de la technique d'analyse proposée à des échantillons réels et leur comparaison à ceux obtenus par spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Une conclusion, des perspectives et la bibliographie consultée au cours de ce travail closent ce mémoire.

Chapitre I

Rappels bibliographiques

Introduction.

Dans le présent chapitre nous présentons le rôle important joué par l'électrode dans le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte qui permet d'améliorer, voire de contrôler la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique. Ce contrôle est en particulier rendu possible par une modification de l'électrode, en immobilisant une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé. Nous soulignons également l'intérêt d'utilisation d'une ECM, du choix de l'agent modificateur (ARS) et de la précision de mesure donnée par l'utilisation de l'électrode à disque tournant. Enfin nous énumérons quelques propriétés physico-chimiques concernant le métal utilisé comme électrode (l'étain) et l'espèce à doser (l'ion cuivrique).

I-1 Electrode chimiquement modifiée (ECM)

Les électrodes chimiquement modifiées (ECM) ont attiré, durant les dernières décennies, l'attention des chercheurs qui ont exercé un contrôle direct sur la nature chimique de l'électrode. Les pionniers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [4], qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réactions électrochimiques.

La terminologie, les définitions et les méthodes de préparation des ECM ont été décrites et classifiées selon les recommandations de l'IUPAC dans un rapport (1999) [5].

Les ECM ont trouvé de nombreuses applications notamment dans le domaine de la conversion et du stockage de l'énergie solaire, dans la synthèse électro-organique sélective, dans l'électronique moléculaire, dans les dispositifs d'affichages électrochromiques, dans la protection contre la corrosion et enfin dans l'électroanalyse [6].

La définition de l'ECM recommandée par l'IUPAC a été donnée par rapport aux différents phénomènes qui se produisent à sa surface et qui sont exploités à des fins électroanalytiques.

Ces phénomènes sont :

- L'accumulation des analytes ou /et des réactifs.
- La transformation chimique.
- L'électroanalyse.
- La perméabilité.
- L'équilibre ionique.

- Les rejets contrôlés.
- Le changement de masse.

Dans notre cas nous nous contenterons de définir uniquement l'accumulation des analytes. De ce fait, le terme général d'électrode chimiquement modifiée (ECM) [7], désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe, redox, catalyseur, photosensibilisateur, complexant, colorant, etc.) a été délibérément fixée.

I-1-2 Intérêt des électrodes chimiquement modifiées

Les électrodes chimiquement modifiées permettent le développement de procédures analytiques utilisant des réactifs immobilisés (molécules complexantes, matériau d'électrode anionique ou cationique...). Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimale de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser les analyses. Un autre avantage est la sélectivité des ECM. En effet, par un choix judicieux du réactif immobilisé, il est possible de contrôler la sélectivité de l'analyse. De plus, les ECM permettent d'augmenter la sensibilité grâce à l'étape de préconcentration.

L'étape de préconcentration est aussi une étape de séparation, extrayant l'espèce cible du milieu. Cette étape est semblable à la préconcentration électrolytique employée lors de la technique de redissolution anodique ou cathodique sur électrode conventionnelle. Mais, dans le cas des ECM, elle présente l'avantage d'être réalisée à circuit ouvert. [8].

Les électrodes chimiquement modifiées peuvent être utilisées pour déterminer des traces de cations métalliques en utilisant une technique de préconcentration basée sur l'échange d'ion ou la complexation. L'étape d'accumulation sert à préconcentrer l'analyte de la solution diluée et permet des détections dans des milieux complexes avec peu de traitement préalable de l'échantillon à analyser. Une dilution de l'échantillon est dans la plupart des cas le seul prétraitement nécessaire.

I-1-3 Différents types d'électrodes chimiquement modifiées

I-1-3-a Les électrodes à pâte de carbone chimiquement modifiées

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) sont un exemple d'électrodes composites, fabriquées à partir d'une mixture de plusieurs composés. Cette méthode a été décrite pour la première fois par Adams en 1958 [9]. Les EPC sont préparées en mélangeant de la poudre de carbone avec un liant adapté comme de la paraffine liquide ou de la graisse de silicone. La

pâte mixée est ensuite mise en forme dans un corps d'électrode, comme par exemple une seringue en plastique ou un tube de verre.

I-1-3-b Les électrodes chimiquement modifiées par auto -assemblage ou greffage

La modification d'une surface d'or par des monocouches auto-assemblées a suscité beaucoup d'intérêt depuis la première publication, en 1983 (Nuzzo et Allara) [10], décrivant cette technique d'immobilisation. La formation de monocouches auto-assemblées est réalisée spontanément par simple trempage d'une électrode d'or dans une solution contenant un dérivé thiol ou disulfure. Comme la modification par adsorption, cette technique permet d'obtenir un recouvrement maximal par une fine monocouche.

I-1-3-c Les électrodes solides chimiquement modifiées par un film polymérique

La modification d'une électrode solide par un film de polymère permet de former des multicouches d'espèces actives à sa surface. Typiquement, les polymères utilisés pour la modification chimique d'électrode ont un groupement électrochimiquement ou chimiquement actif, comme par exemple des sites rédox ou chélatants [7].

I-2 Mode d'accumulation ou de préconcentration

La préconcentration des cations ou sel métalliques peut se faire selon deux types de processus, par échange d'ions ou par complexation.

II-2-1 Par échange d'ions

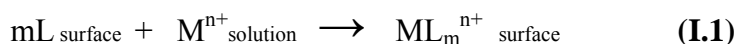
L'immobilisation d'un composé échangeur d'ions à la surface d'une électrode permet de collecter les ions métalliques par une réaction d'échange d'ions. La réaction d'échange peut être suivie par voltammétrie seulement si un des ions impliqués est électroactif.

Plusieurs ECM fonctionnant sur ce principe ont été préparées à partir de pâte de carbone ou par recouvrement de la surface d'électrode en incorporant des zéolithes [11,12], des argiles [13-15], des polymères synthétiques [16] ou naturels [17].

I- 2-2 Par complexation

La complexation est le processus le plus largement utilisé ; il possède une excellente sélectivité pour l'analyse de traces de métaux.

La réaction entre des ions métalliques en solution et une surface modifiée par des ligands peut entraîner la formation de complexes métalliques à la surface de l'électrode, selon la réaction :



où M^{n+} est le cation métallique, L le ligand et m le nombre de ligands par ion complexé. Si le complexe est électroactif, il peut être mis en évidence par voltammétrie.

L'électroactivité peut être le fait soit du métal soit du ligand (ligand électroactif), les deux possibilités ayant été démontrées [18].

En conclusion et selon les résultats performants obtenus, les ECM peuvent jouer un rôle primordial dans l'analyse de traces. Les électrodes chimiquement modifiées utilisées en chimie analytique offrent un large éventail d'analytes pouvant être détectés et créent ainsi de nouvelles méthodes d'analyse autant environnementale que biomédicale.

I-2-3 Choix de l'agent chélatant modificateur

L'une des stratégies pour la modification des surfaces est l'utilisation des ligands organiques tels que la phénanthroline [19,20], l'anthraquinone [21,22], la thiourée [23], la pyrazine [24], l'alizarine [25] et la triazine [26] qui s'adsorbent irréversiblement sur la surface de l'électrode [27].

Le rouge d'alizarine sulfonique (ARS) a été pour longtemps utilisé comme un réactif spectrophotométrique de différents métaux. Ces derniers temps, l'alizarine est utilisée comme un agent modificateur des électrodes dans les analyses voltamétriques [28,29].

De nombreux travaux ont été accomplis confirmant ainsi le pouvoir chélatant de ce type de molécules organiques (familles des anthraquinones) [30-34].

Ceci est expliqué par le fait que ces molécules possèdent une large conjugaison des cycles benzéniques qui peuvent facilement et irréversiblement s'attacher sur la surface de l'électrode, formant ainsi une ECM [35].

II-2-3 a-1 Structure chimique de l'alizarine (ARS)

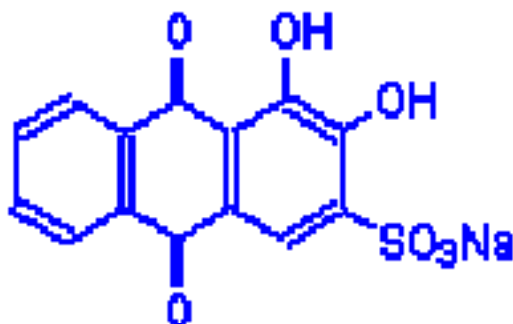


Figure. I-1. Structure chimique de l'ARS

I-2-3-b Caractéristiques physico-chimiques de l'alizarine

Propriétés	Données
Nom Commun autres noms	Alizarin red S Alizarin Alizarin carmine
Classe	Anthraquinone
Ionisation	Acid
Solubilité aqueuse	7.7%
Solubilité dans l'éthanol	0.15%
Absorption maximum	557,594-9 (Conn) 423,546 alkaline (Gurr) 556,596 (Aldrich)
Couleur	Rouge
Formule brute	C ₁₄ H ₇ O ₇ SNa
Masse molaire	342.3 g.mol ⁻¹

Le processus d'adsorption de l'ARS est utilisé pour l'immobilisation par complexation des ions de cuivre à partir de la solution et aussi pour des applications possibles de l'électrode modifiée par l'ARS dans l'électroanalyse des traces de cuivre [28].

La possibilité de former des complexes Cu (I)-ARS et Cu (II)-ARS sur la surface de l'électrode est basée sur le fait que le cuivre (I) et (II) sont de coordinance respectif 4 et 6. Pour le complexe Cu (II)-ARS, en effet l'ion central Cu (II) est lié à la molécule ligand (ARS) par deux sites seulement et à quatre autres molécules d'eau (Figure.I.2A).

De plus, cette structure est confirmée par l'analogie des deux voltammogrammes correspondant respectivement au ligand pur ARS et au ligand coordonné Cu (II)-ARS. Effectivement, ils présentent les mêmes vagues correspondant au groupe para quinone, indiquant ainsi la non participation du groupe para quinone dans la coordination de l'ion central Cu (II) Figure. I.2 [27].

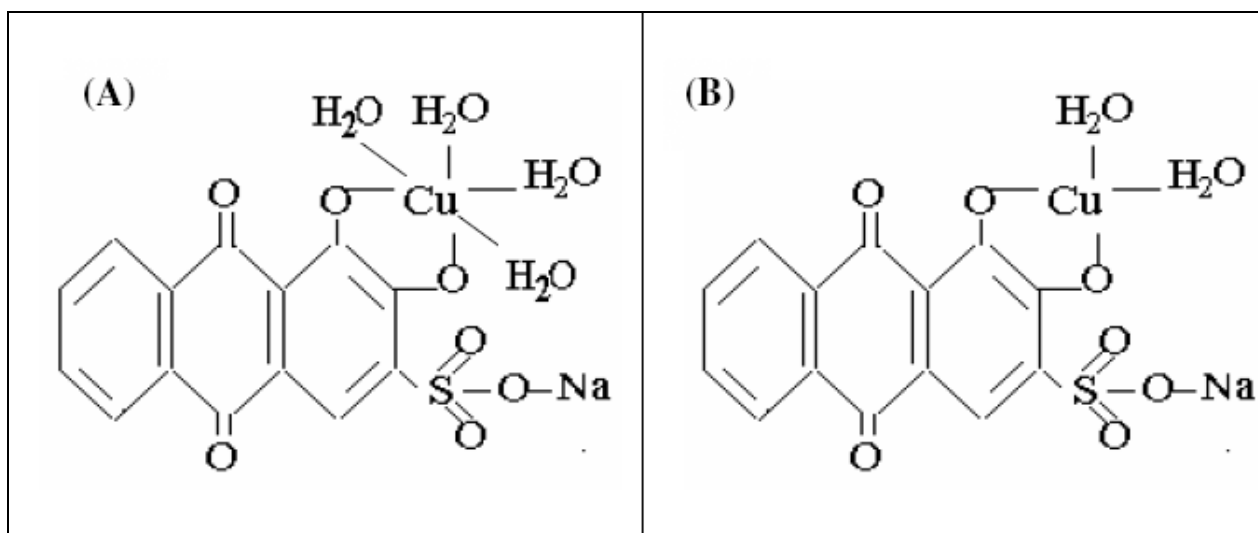


Figure. I.2. : Structures proposées de molécules complexes : (A) Cu (II)-ARS et (B) Cu (I)-ARS

I-3 Electrodes à disque tournant

I-3-1 Définition

L'électrode à disque tournant est constituée par un disque en matériau conducteur fixé à l'extrémité d'une tige isolante. Ce dernier (le disque) est enrobé dans de la résine époxy permettant de délimiter une section plane qui évite toute infiltration de l'électrolyte. L'ensemble est fixé sur un moteur, soit directement, à l'aide d'un mandrin, soit par l'intermédiaire d'un dispositif de transmission flexible, permettant sa mise en rotation [36].

I-3-2 Fonctionnement

La rotation induit une aspiration du fluide (électrolyte) vers le disque et le projète en direction du bord par des forces tangentiels, créant ainsi un mouvement en spirale, l'électrode à disque tournant(EDT) permet ainsi d'imposer et de maîtriser l'écoulement au voisinage de la surface réactionnelle.

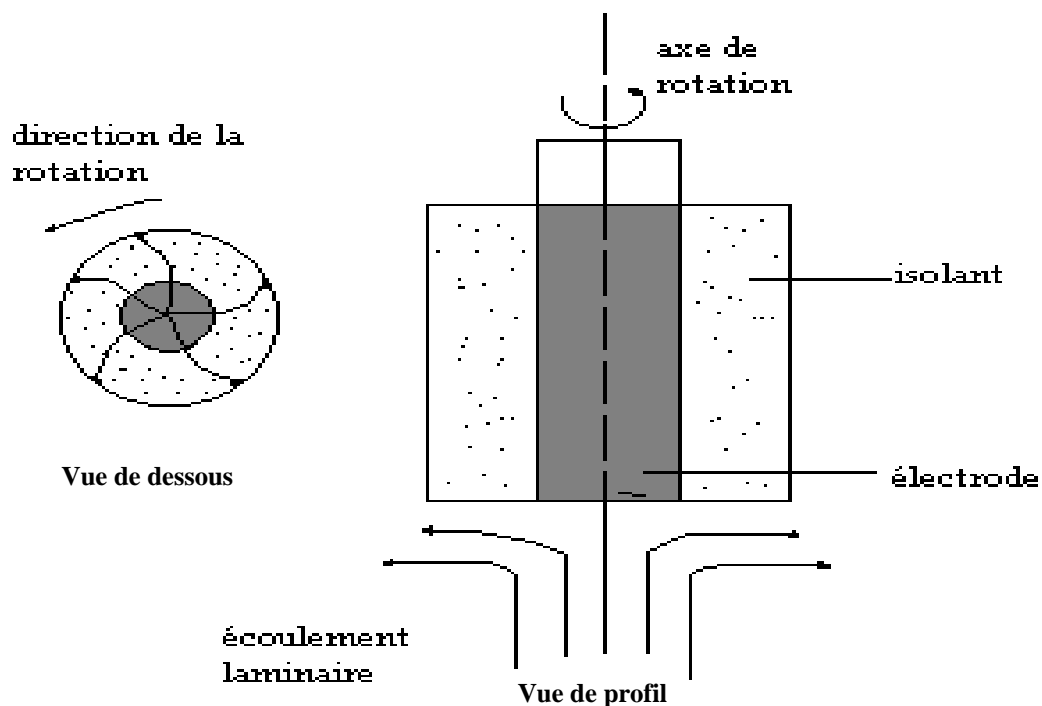


Fig. I. 3. Écoulement de l'électrolyte au voisinage de l'EDT

I-3-3 Intérêt des électrodes à disque tournant (EDT)

L'électrode à disque tournant présente de nombreux intérêts :

- La facilité d'utilisation liée directement à sa conception simple.
- La précision des mesures due à l'état stationnaire qui est atteint rapidement pour un balayage de potentiel très lent.
- Les effets liés à la double couche ne perturbent pas les mesures en régime stationnaire.
- L'analyse en continu de la solution circulant dans le circuit.
- Une parfaite reproductibilité des conditions de transport de matière à la surface de l'électrode.
- La fixation de l'épaisseur de la couche de diffusion par contrôle de la vitesse de rotation.
- Le maintien par convection de façon uniforme de la concentration des espèces chimiques au sein de la solution et à l'interface (à une distance δ de l'électrode correspondant à l'épaisseur de la couche de diffusion).
- le transfert de masse s'effectue uniquement par diffusion, absence de tout mouvement de solution se produisant à l'intérieur de la couche de diffusion.

La vérification de la validité de l'équation de Levich donnée par la linéarité de la courbe i (courant du pic) en fonction de racine de w (vitesse de rotation) permet de mettre en évidence la diffusion.

$$|i_l| = 0.62nF C_x D_x^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{I.2})$$

I-3-4 Lois régissant l'utilisation de l'électrode à disque tournant

- **I-3-4-a Le nombre de Reynolds**

Le nombre de Reynolds, $Re = \frac{\omega r^2}{\nu}$ où ν est la viscosité cinématique du fluide, r

le rayon du disque métallique qui est en contact direct avec le fluide caractérise le mode de déplacement du fluide.

La valeur critique de Re détermine le mode de déplacement du fluide. Il peut être un écoulement laminaire décrit par l'équation de Navier-Stokes quand cette valeur est en dessous de 10^5 . Lorsqu'on atteint cette valeur, l'écoulement devient turbulent. Il est bon de rappeler que le siège de la turbulence est au niveau du bord du disque de

l'électrode, cette dernière peut s'étendre jusqu'à couvrir la totalité du disque par augmentation de la vitesse de rotation.

Lorsque la valeur de Re est de 10, l'épaisseur de la couche hydrodynamique limite devient alors comparable à la dimension de la convection naturelle du fluide qui devient alors non négligeable devant la convection mécanique.

• I-3-4-b Equation de diffusion convective

Levich fut le pionnier dans la description du transport de masse pour une électrode à disque tournant, en développant des équations régissant les phénomènes électrochimiques tels que la diffusion pure [37-40]. L'équation donnant l'intensité du courant limite de diffusion convective est :

$$|i_l| = 0.62nF C_x D_x^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (\text{I.2})$$

I_l : Densité de courant limite en A.cm^{-2}

n : Nombre de moles d'électrons de la réaction d'électrode.

F : Constante de Faraday. (96485 C mol^{-1})

C_x : Concentration de l'espèce x en solution (mol cm^{-3})

D_x : Coefficient de diffusion de l'espèce x en (cm^2s^{-1})

ν : Viscosité cinématique de la solution où se trouve l'espèce x (cm^2s^{-1})

ω : Vitesse de rotation de l'électrode (rads^{-1})

Lorsque le courant limite est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode, on dira que le transfert de masse limite la réaction. Pour un système simple, la connaissance du nombre de moles d'électrons n donnera le coefficient de diffusion D_x et inversement.

La non proportionnalité du courant limite i à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ($i_{\text{lim}} \neq f(\omega^{1/2})$), conduit à un système complexe traduit par le déroulement d'une succession d'étapes électrochimiques [41].

Le modèle de la couche de diffusion stationnaire décrit par l'équation (I.2), conduit à l'équation (I.3) en faisant apparaître le coefficient de transfert de masse m_x (cm.s^{-1})

$$i_{\text{lim}} = n.F.S.m_x . C_x = \frac{nFSD_x}{\delta_x} . C_x \quad (\text{I.3})$$

Où i_{lim} est l'intensité du courant limite, δ_x , l'épaisseur de la couche de diffusion (cm) et $m_x = \frac{D_x}{\delta_x} = 0,620 D_x^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6}$, le coefficient de transfert de masse qui

est constant sous certaines conditions.

L'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst de l'électrode à disque tournant donnée par :

$$\delta_x = 1.61 D_x^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (\text{I.4})$$

montre que l'épaisseur de la couche de diffusion ne dépend pas du rayon du disque.

• I-3-4-c L'équation d'activation-diffusion

Lorsque le transport de matière est accompagné par une réaction lente de transfert de charge le régime est dit régime mixte d'activation-diffusion, l'équation de Koutecky-Levich est la plus appropriée pour ce type de régime [42-46], donnée par :

$$1/i = 1/i_k + 1/i_{levich} = 1/i_k + B^{-1} \omega^{-1/2} \quad (\text{I.5})$$

Où $B = 0.620 n F C_x D_x^{2/3} \nu^{-1/6}$,

i : densité de courant total ($A \cdot cm^{-2}$)

i_k : densité de courant cinétique ($A \cdot cm^{-2}$)

i_{Levich} : densité de courant limite de diffusion ($A \cdot cm^{-2}$)

ω : Vitesse de rotation de l'électrode ($rads^{-1}$)

D'innombrables travaux ont confirmé que les électrodes à disque tournant, permettaient l'étude du transfert de charge et de masse pour une cinétique sous contrôle mixte.

I-4 Spécificité de l'électrode d'étain

L'électrode est composée d'un disque en étain enfoui dans un embout en téflon de forme cylindrique vissable sur une EDT. (figure I.4.)

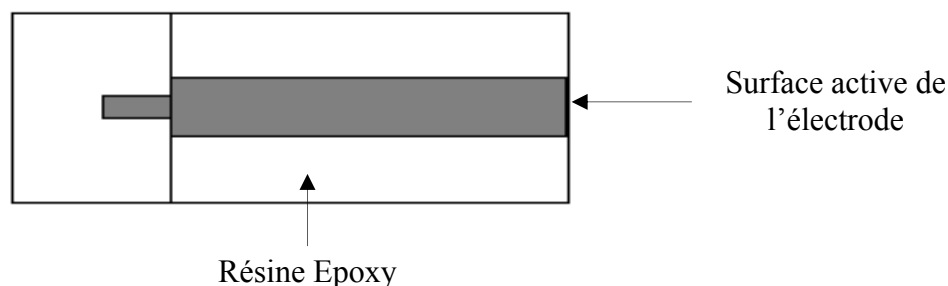


Figure I.4. Schéma de l'électrode d'étain

I-4-2 Paramètres de stabilité et de corrosion de l'étain

L'état de l'étain pur est influencé par deux importants paramètres, le pH et la tension. La figure I.5 représente les circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation de l'étain à 25°C. Elle révèle que SnO_2 peut constituer un film protecteur sur le métal, en absence de substances susceptibles de former avec lui des complexes solubles ou des corps insolubles. L'étain peut résister parfaitement à la corrosion dans des solutions moyennement acides, neutres et légèrement alcalines exemptes d'oxydants ; il sera corrodé par les solutions très acides ainsi que par les solutions alcalines (chapitre IV section 17.4. p 480) [49].

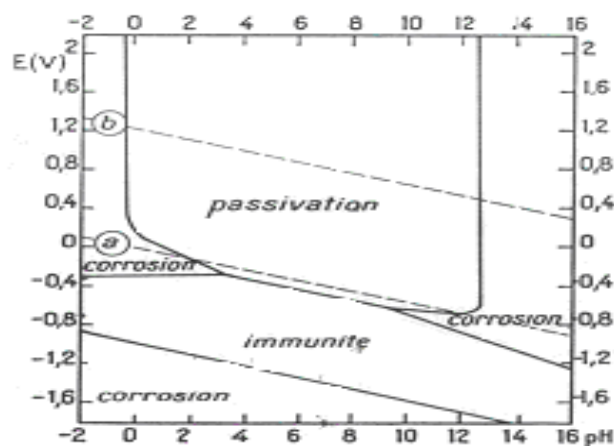


Figure.I.5 Diagramme théorique de corrosion, d'immunité et de passivation de l'étain à 25°C

L'étain est immunisé dans le domaine de pH de 0 à 12 et dans les limites de tension de -0,3 et -1,0V (ENH) en solution très acide et de -1,1 et -1,8V (ENH) en solution très alcaline.

Néanmoins, il est bien connu dans la pratique, que l'étain ne résiste pas dans la solution d'eau oxygénée et de persulfate.

L'étude par Chatalov de l'influence du pH sur la vitesse de corrosion dans différentes solutions tampons représentée par le graphique (Figure .I.6) chapitre IV section 17.4. p 481), a parfaitement fait ressortir l'importance de la corrosion dans les solutions acides et alcalines comparativement à son peu d'importance dans les solutions neutres.

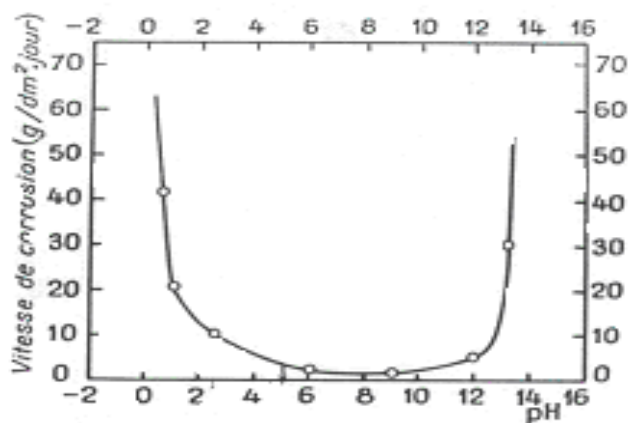


Figure.I.6 Influence du p H sur la vitesse de corrosion dans différentes solutions tampons

Afin d'éviter ce phénomène de corrosion il serait utile de bien choisir les conditions adéquates d'analyse vis-à-vis du comportement de l'électrode dans la solution par rapport à chaque constituant de la solution.

L'étude que nous avons entreprise, nous a permis d'éviter ce problème de corrosion en procédant de la sorte :

D'abord par la modification chimique de l'électrode par un agent chélatant évitant tout contact du métal avec la solution ; en suite par le choix judicieux de la valeur du pH de la solution tampon qui favorise la modification chimique et l'accumulation de l'espèce à doser et enfin par l'utilisation d'un catalyseur permettant la réoxydation de l'espèce accumulé sur l'électrode.

I-5 Propriétés électrochimiques du cuivre

I-5-1 Définition

Le cuivre a autrefois été considéré comme un poison dangereux, en particulier sous forme de vert-de-gris qui est un des nombreux oxydes du cuivre. On sait maintenant que le cuivre est nécessaire à la vie : l'homme et les animaux ont besoin d'absorber quotidiennement quelques milligrammes de cuivre pour assurer la formation de l'hémoglobine du sang ; il détruit les micro-organismes et les bactéries et assainit les canalisations qui sont utilisées dans le monde entier pour la distribution de l'eau. Dans la nature, le cuivre peut se trouver sous plusieurs formes et dans différentes matrices (eau, sol, air etc. ...), les formes les plus courantes sont les

formes ioniques cuivriques et ou cuivreuses complexées ou libres ou sous forme d'oxyde (figure I.7).

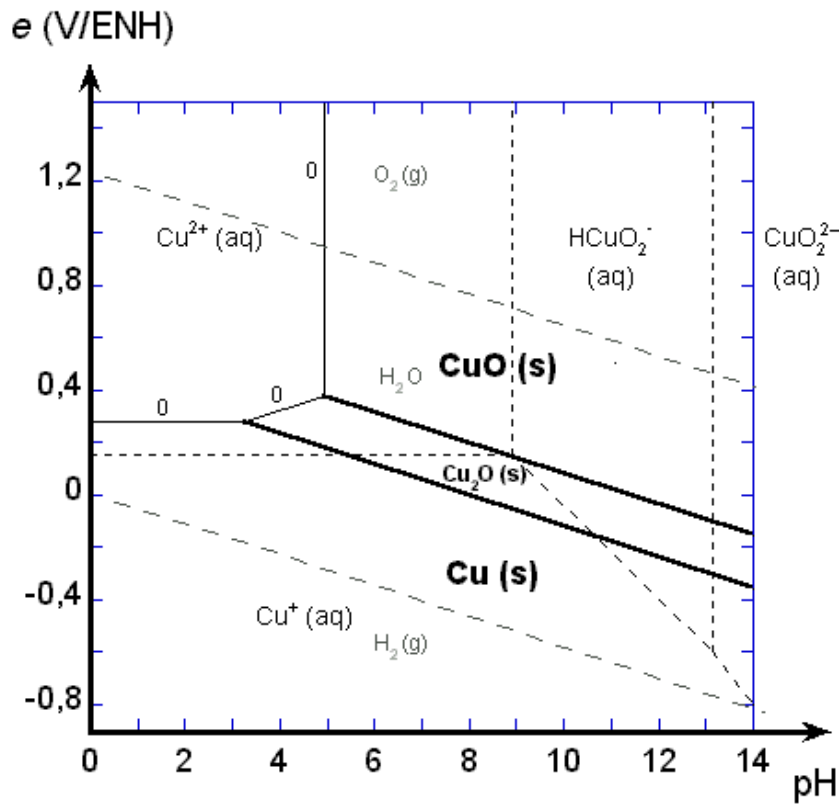
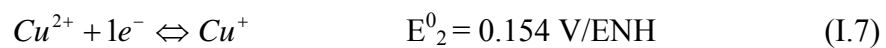
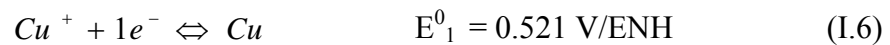


Figure. I.7 Diagramme de Pourbaix de Cu à 25°C

I-5-2 Propriétés électrochimiques

Les équilibres électrochimiques entre les différentes espèces Cu, Cu⁺ et Cu²⁺ en solution dans l'eau sont donnés par les équations suivantes:



L'application de la formule de Nernst aux deux réactions (I.6) et (I.7) permet d'avoir respectivement les potentiels d'équilibre E₁ et E₂ :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{n} \text{Log}[\text{Cu}^+] \quad (\text{I.8})$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{n} \text{Log} \left[\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right] \quad (\text{I.9})$$

Le comportement amphotère de l'ion Cu^+ dans une réaction d'oxydo-réduction lui confère la capacité de se dismuter selon la réaction (I.10) sous certaines conditions. Ceci engendre son instabilité en solution aqueuse en absence de tout agent complexant ou autre menant à le stabiliser.



La constante de dismutation K de l'équilibre (I.10) s'écrit:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} \quad (\text{I.11})$$

Lorsque la réaction est favorisée dans le sens 1, la dismutation a lieu, E_1 est supérieur à E_2 :

$$0,521 + \frac{0,06}{n} \text{Log}[\text{Cu}^+] > 0,154 + \frac{0,06}{n} \text{Log} \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$\text{et comme } K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}$$

la résolution de l'inégalité donne K la constante d'équilibre:

$$K < 1,3 \cdot 10^6$$

Lorsque le rapport de concentration $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}$ est inférieur à la valeur de $1,3 \cdot 10^6$, la dismutation

a lieu. L'ajout d'un agent complexant modifie la valeur du rapport par diminution des concentrations des ions cuivreux et par conséquent la condition de dismutation n'est plus vérifiée.

I-5-3 Complexants de cuivre

De part son nombre d'oxydation (+I ou +II), le cuivre peut former deux types de complexe : cuivreux pour Cu (I) et cuivrique pour Cu (II). La coordinance de cuivre (3.4 ou 6) permet, lorsque le cuivre est dans une solution aqueuse, la formation des complexes de type $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (n pouvant prendre la valeur 3.4 ou 6).

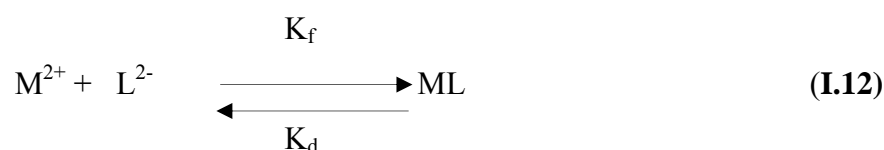
La couleur bleu indique la présence du complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

En présence de molécules organiques, le cuivre (I et II), peut former des complexes par sa liaison aux ligands mono et polydentates.

Dans l'étude que nous entreprenons, l'alizarine qui est une molécule organique, forme avec le cuivre le complexe Cu (I)-ARS et éventuellement le complexe Cu (II)-ARS [27].

I-6 Méthodes électrochimiques

Ce sont des méthodes qualitatives et quantitatives basées sur les propriétés électriques de l'analyte en solution [50], permettant ainsi de différencier les espèces [51]: labiles, modérément labiles, peu labiles, stables ou inertes. La labilité traduit la facilité avec laquelle un complexe se dissocie lorsqu'il est soumis à une perturbation [52,53]. Le terme labilité est basé sur l'hypothèse d'équilibre entre les ions libres hydratés et les complexes suivant la réaction :



Avec M^{2+} : cation métallique ; L: ligand ; ML: complexe métallique et k_d et k_f respectivement constantes de dissociation et de formation.

Il est à rappeler que la labilité, d'un point de vue expérimental, est une compétition entre la vitesse de dissociation d'un complexe et les coefficients de diffusion du métal et du complexe. Elle est également fonction de la durée de la perturbation imposée et de la vitesse à laquelle la mesure est effectuée [54], mais aussi des facteurs incluant les propriétés cinétiques et thermodynamiques, le pouvoir de complexation du métal étudié, son affinité à se fixer sur les particules présentes, les propriétés intrinsèques des ligands présents et les conditions expérimentales (pH, potentiel de déposition) [55].

Parmi ces méthodes électrochimiques, nous distinguons deux importantes méthodes : celle basée sur des mesures de potentiel de membrane (Électrode Ionique Spécifique ISE) et celle basée sur l'interprétation des courbes intensité de courant - différence de potentiel obtenues pour une concentration donnée (voltampérométrie)[56].

I-6 -1 Méthode potentiométrique (ISE)

L'électrode spécifique permet une mesure directe de l'activité de l'ion libre hydraté M^{2+} et la détermination des constantes de stabilité ou des capacités de complexation [56-58]. C'est une technique de mesure propre à une espèce donnée. Les ions métalliques ne sont impliqués dans aucune réaction d'oxydo-réduction [56]. On mesure la différence de potentiel qui existe de part et d'autre d'une membrane spécifique à l'ion étudié. Cette différence de potentiel est mesurée par rapport à une électrode de référence de potentiel fixe quelle que soit

la solution dans laquelle elle plonge. C'est la seule méthode analytique qui permet de mesurer la concentration en métal libre sans affecter l'équilibre de la solution [60].

Son principal inconvénient réside dans ses limites de détection assez éloignées des faibles concentrations rencontrées dans les eaux naturelles. Son applicabilité est limitée par son manque de sélectivité car elle n'est pas exempte d'interférences souvent nombreuses avec d'autres ions, source importante d'erreurs aboutissant en général à une surestimation de la concentration de l'ion étudié. D'autre part, divers processus de contamination, comme par exemple une adsorption et/ou une solubilisation sur la membrane même, tendent à diminuer la validité de la mesure.

I-6-2 Méthodes voltampérométriques

Elles font partie des méthodes directes qui permettent d'accéder à de faibles concentrations de l'élément étudié [61] en répondant aux exigences de l'analyse des traces. Elles permettent de déterminer la concentration en ions libres donc d'évaluer la fraction disponible, en présence de différents ligands. Elles permettent de différencier les valences pouvant être prises par l'élément et de déterminer les différents paramètres physico-chimiques du milieu (coefficient de diffusion, constante de stabilité et capacité de complexation), si toutefois le composé à doser est directement ou indirectement électroactif [56].

Sous le terme voltammétrie sont rassemblées l'ensemble des techniques analytiques où la mesure se fait à courant non nul [36]. Elles se distinguent donc des techniques potentiométriques (par exemple les électrodes sélectives). Parmi ces techniques voltammétriques, les analyses par redissolution ("stripping") anodique (ASV) ou cathodique (CSV) ont comme principal intérêt d'analyser simultanément différents métaux, à des concentrations extrêmement basses (inférieures au ppb), sans pour autant être très onéreuses (au contraire de certaines techniques spectroscopiques comme l'ICP-AES, l'ICP-MSHR, GF-AAS,...) [62].

I-6-3. Principe de la voltammétrie par redissolution « stripping voltammetry »

Son principe consiste à mesurer un courant à une électrode de travail en fonction d'un potentiel qui lui est appliqué. Les réactions de réduction ou d'oxydation générées par le potentiel appliqué ont donc lieu à cette électrode de travail. Plus le potentiel de l'électrode devient négatif, plus elle devient un réducteur fort, donc une source d'électrons. Au cours de la mesure voltammétrique, la variation du potentiel suit le plus souvent une rampe linéaire ou un train d'impulsions. Si une espèce électroactive est présente, un courant est enregistré lorsque le

potentiel appliqué devient suffisamment négatif (ou positif), pour qu'elle puisse être électrolysée. Le courant ainsi généré, résultant du changement d'état d'oxydation de ces espèces électroactives, est nommé courant faradique, parce qu'il obéit à la loi de Faraday. Ce courant faradique est une mesure directe de la vitesse de la réaction redox à l'électrode. En simplifiant les processus réellement en jeu, il dépend principalement de deux phénomènes:

- (i) la vitesse de déplacement des espèces de la solution à l'électrode,
- (ii) (ii) la vitesse de transfert des électrons de l'électrode aux espèces chimiques et réciproquement. Se superposant au courant faradique, un "courant de base ou ligne de base" ("background current") [61], indépendant des réactions redox, passe à travers la cellule.

Ajouté au courant faradique le courant capacitif est dû au réarrangement des molécules chargées en couche de polarisation et ne correspond pas à un transfert d'électron de la solution vers l'électrode de travail. Au contraire du courant faradique, qui a été représenté par des fonctions mathématiques, les variations du courant capacitif sont difficilement prévisibles. Le développement des techniques analytiques et l'accroissement de leur précision passent donc nécessairement par une minimisation de cette composante capacitive du courant d'électrolyse mesuré à l'électrode de travail [36, 61].

Cependant, nous jugeons intéressant de donner ci-après, un bref aperçu historique sur la voltammétrie par redissolution anodique ou cathodique sur électrode de mercure.

I-6-3.a. La voltammétrie par redissolution anodique ou cathodique sur électrode de mercure

La polarographie ou voltampérométrie introduite en chimie analytique par Heyrovsky en 1922 [63], est une méthode physico-chimique qui a été longtemps utilisée en spéciation. Elle permet d'accéder aux formes électrochimiquement labiles des métaux complexés ou non et de déterminer leur capacité de complexation et leur constante de stabilité en fonction de leur labilité.

Pour l'analyse des métaux par redissolution anodique, les atomes métalliques sont d'abord collectés par réduction électrochimique et formation d'un amalgame à l'électrode de mercure. La réponse électrochimique correspond à l'oxydation des atomes de métal amalgamés au mercure, qui libère ainsi les ions métalliques au sein de la solution électrolytique.

L'utilisation de l'électrode de mercure (électrode à goutte de mercure ou électrode à film de mercure) en voltammétrie par redissolution pose un certain nombre de problèmes :

1. Certaines espèces cibles ne peuvent pas être accumulées électrolytiquement, comme par exemple les composés organiques.
2. 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.
3. La toxicité du mercure.

Malgré les bonnes propriétés des électrodes de mercure, reproductibilité et pureté de la surface, forte surtension pour la réduction de l'eau, de nombreuses voies sont donc actuellement explorées pour les remplacer par des électrodes plus environnementales telles que les électrodes solides.

I-6-3.b. La voltammétrie par redissolution anodique ou cathodique sur électrode solide

Il parut souhaitable du point de vue environnemental de développer des matériaux d'électrode pour remplacer le mercure à cause de sa toxicité. Des recherches ont été menées dans ce sens avec des électrodes de carbone [64-66], d'or [67], d'iridium [68], de bismuth [69] ou de diamant dopé au bore [70]. Par exemple, Honeychurch *et coll.* [64] ont mis au point des électrodes de carbone sérigraphiées, non modifiées chimiquement, pour la détection du cuivre (II) par voltammétrie impulsionnelle différentielle par redissolution anodique. Ils ont obtenu une limite de détection en ions Cu(II) de 0,13 $\mu\text{mol/L}$ (8,2 ppb), résultats tout à fait comparables à ceux obtenus avec une électrode de carbone recouverte d'une couche de mercure [71]. Des électrodes de carbone recouvertes d'un film de bismuth ont été étudiées par Wang *et coll.* [69]. Elles se présentent comme une méthode attractive pour la détection de certains cations métalliques, permettant en effet d'obtenir des limites de détection du plomb (II) de 1,1 et 0,3 ppb après des temps de déposition respectifs de 2 et 10 minutes. Cependant, étant donné que la région d'électroinactivité du bismuth se limite au domaine de potentiels de $-1,2 \text{ V}$ à $-0,2 \text{ V/ECS}$.

I-6-4.Fonctionnement de la voltammétrie par redissolution

Le fonctionnement de cette technique représenté par la figure I.8 repose sur deux importantes étapes :

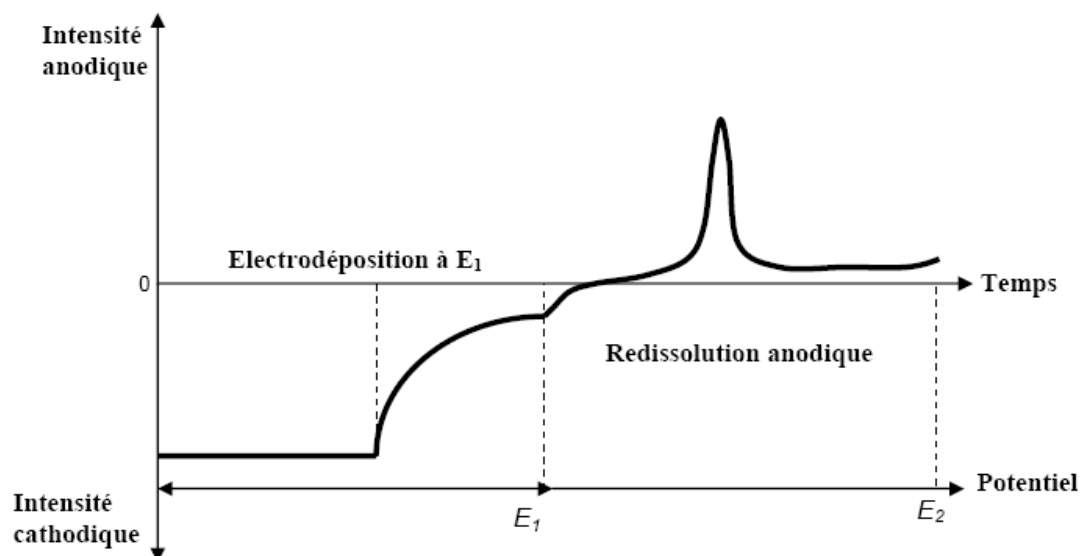


Figure. I.8 Principe de la voltammétrie par redissolution anodique

I-6-4.a Étape de préconcentration

Cette étape consiste à accumuler l'analyte ou l'espèce électroactive sur l'électrode de travail en portant le couple électrode de travail- électrode de référence, à un potentiel plus négatif que le potentiel standard du métal à analyser, pendant une durée déterminée et dans les conditions les plus reproductibles possibles, notamment par agitation de la solution.

A ce potentiel, le cation métallique est réduit à l'électrode de mercure puis amalgamé, suivant la réaction:



Pour les électrodes solides, la réaction de réduction aboutit à la formation d'un film de métal déposé en surface.

Nous pouvons assimiler cette étape de préconcentration à une extraction chimique du moment que l'espèce électroactive est extraite de la solution et déposée sous forme de film sur la surface de l'électrode. Afin d'augmenter l'apport de cations métalliques vers l'électrode, on assure une agitation mécanique de la solution. Durant cette étape le transfert de masse est essentiellement assuré par diffusion et par convection (agitation mécanique).

Cette étape sera suivie d'une étape d'équilibrage (seconde étape) durant laquelle on interrompt l'agitation. Le transfert de masse passe peu à peu d'un régime de convection à un régime de diffusion pure. Le potentiel est maintenu constant et la réduction du métal se poursuit pendant que la concentration s'uniformise.

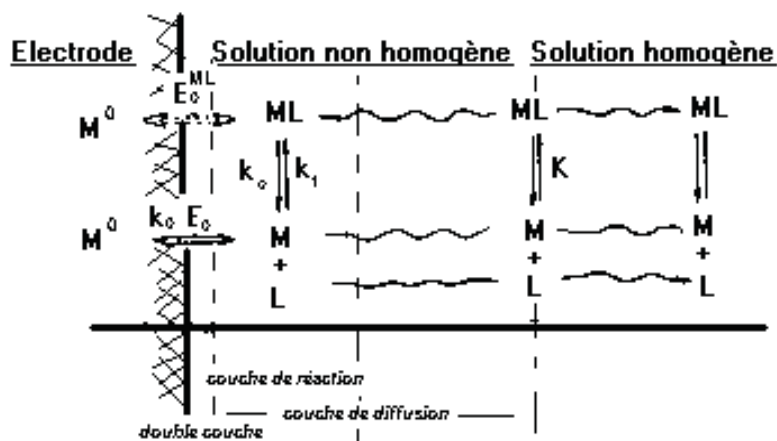
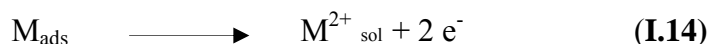


Figure.I.9 Schéma de la fixation de l'ion libre et des complexes labiles sur l'électrode.

I-6-4.b. Étape de redissolution

Dans cette étape, on procède à un balayage du potentiel de l'électrode indicatrice vers les valeurs positives pour provoquer la réoxydation du métal et faire apparaître par voltampérométrie anodique un signal de courant correspondant à l'élément métallique préconcentré.



Lorsque le potentiel de l'électrode de travail atteint une valeur telle que l'espèce présente dans la solution étudiée est oxydée, l'intensité croît brusquement. Quand on représente graphiquement le courant résultant (nA) en fonction du voltage appliqué (mV) on obtient une courbe intensité-potential ($i = f(E)$) en forme de pic dont la hauteur, par rapport à l'axe du courant, est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce en solution. La hauteur maximale du pic correspond à un potentiel (Potential de pic: E_p) qui est caractéristique du composé dans un milieu donné.

Pour certains cas on porte l'électrode à un potentiel nettement plus négatif que celui utilisé pour le dépôt (étape de préconcentration) qui devient ainsi chargée négativement ce qui limite l'adsorption des molécules organique interférentes souvent chargées négativement comme par exemple les surfactants.

Cette technique permet donc une analyse à la fois qualitative et quantitative des éléments dosés. Des concentrations très faibles peuvent être déterminées en augmentant le temps de préconcentration. Les limites de détection sont de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} M, ce qui fait de cette méthode d'analyse de traces l'une des plus performantes. Dans le prochain chapitre, nous exposerons la méthode d'étude utilisée dans le cadre de notre travail.

Chapitre II

Méthode d'étude

A. Méthode électrochimique

II-1. Introduction

Ce chapitre traite de la méthode d'analyse utilisée dans le cadre de notre travail. La méthode en question est la voltammétrie adsorptive catalytique par redissolution, (catalytic adsorptive stripping voltammetry) (CA_dSV). Cependant nous jugeons utile et afin d'éviter toute confusion concernant les diverses méthodes d'analyse électrochimiques par redissolution, de donner les définitions selon l'IUPAC publiées dans un rapport technique [73].

Le terme d'analyse électrochimique par redissolution est appliqué à l'ensemble des procédures impliquant une préconcentration de l'analyte sur une électrode de travail pour la détermination (dosage) directe au moyen de techniques électroanalytiques. [73].

Le couplage de l'étape d'accumulation effective et de l'étape de détermination (étape de dosage ou de mesure) conduit aux plus basses limites de détection et fait de l'analyse par redissolution l'une des plus performantes techniques d'analyse de traces pour les métaux.

La nomenclature proposée par l'IUPAC consiste à décrire par des acronymes les deux importantes étapes (accumulation et détermination) de la méthode d'analyse électrochimique. Nous donnerons à titre d'exemple la signification des acronymes des méthodes électrochimiques par redissolution les plus couramment utilisées et recommandées par l'IUPAC :

Stripping voltammetry (SV) implique la détermination de l'analyte accumulé par contrôle du courant faradique durant le balayage du potentiel.

Stripping tensammetry (ST) implique la détermination de l'analyte accumulé par contrôle du courant capacitif produit par processus d'adsorption durant le balayage du potentiel.

Stripping chronopotentiometry (SCP) implique la détermination de l'analyte accumulé par l'observation du changement du potentiel de l'électrode avec le temps durant la redissolution (avec une vitesse constante). L'analyte est accumulé chimiquement ou électrochimiquement.

Les termes ci-dessus sont les préférés mais les termes suivants sont les plus utilisés :

Cathodic stripping voltammetry (CSV) implique la détermination électrochimique réductrice de l'analyte par voltammétrie de redissolution. Il est recommandé que ce terme soit utilisé uniquement dans le cas où l'on décrit avec précision la chimie impliquée dans la méthode. Par exemple la méthode dans laquelle l'analyte est accumulé anodiquement (comme les sels de

mercure) ou par adsorption directe (sans oxydation ni réduction cas des composés organiques), puis dosé cathodiquement.

Anodic stripping voltammetry (ASV) implique la détermination électrochimique oxydatrice de l'analyte par voltammétrie de redissolution. Il est recommandé que ce terme soit utilisé uniquement dans le cas où l'on décrit avec précision la chimie impliquée dans la méthode, par exemple la méthode dans laquelle l'analyte est accumulé cathodiquement (comme l'ion métallique) ou par adsorption directe (sans oxydation ni réduction cas des composés organiques), puis dosé anodiquement.

Adsorptive stripping voltammetry (AdSV) est appliquée aux techniques voltamétriques par redissolution où l'étape d'accumulation est affectée par l'adsorption des composés essentiellement organiques.

Il est cependant courant de trouver des préfixes ajoutés aux acronymes précédents faisant allusion aux modes d'analyse utilisés ; nous citerons à titre d'exemple :

Linear sweep stripping voltammetry (LSSV) signifie voltammétrie par redissolution en mode balayage linéaire.

Differential pulse cathodic stripping voltammetry (DPCSV) signifie voltammétrie par redissolution en mode pulsé différentiel.

Catalytic adsorption stripping voltammetry signifie voltammétrie adsorptive par redissolution pour un système catalytique. Ici le mode d'analyse n'est pas cité, son choix est laissé libre, donc tous les modes tels que le balayage linéaire (LS) ; la voltammétrie cyclique (CV) ; la voltammétrie à onde carrée (SWV) etc. peuvent être utilisés selon le choix du manipulateur, de la précision de l'analyse ainsi que du système utilisé.

II-2. La voltammétrie adsorptive catalytique par redissolution (CAdSV)

L'étude par la technique électrochimique CAdSV de l'électroréduction de Cu (II) sur une électrode d'étain chimiquement modifiée, repose sur le même principe que celui de la voltammétrie par redissolution c'est-à-dire que les deux principales étapes (accumulation et détermination) restent valables. La seule différence réside pour l'accumulation qui se fait par adsorption en utilisant un agent organique chélatant (l'alizarine) et pour le système qui est un système catalytique par l'utilisation de catalyseur (persulfate) permettant la réoxydation chimique rapide du produit de réduction de Cu(II) dès sa formation.

Nous développerons dans ce qui suit, le mode d'analyse (par voltammétrie cyclique) et les différentes sortes de système catalytique.

II-3. la voltammétrie cyclique

II-3.1. Principe

La voltammétrie cyclique ou voltampérométrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode électrochimique classique qui permet d'étudier les phénomènes intervenant à une interface électrode-électrolyte. Elle résulte donc d'un balayage aller- retour de potentiel. Cette technique électrochimique d'analyse permet notamment de mettre en évidence la réversibilité du système (présence d'un pic aller et d'un pic retour) [74].

II-3.2. Voltammogrammes

Les courbes intensité /potentiel obtenues, appelées voltammogrammes (Figure II. 1), sont caractéristiques du système étudié. Grâce à ces courbes, on obtient des informations sur le mécanisme réactionnel et on peut accéder aux paramètres cinétiques de la réaction en faisant varier la vitesse de variation du potentiel, la température et la concentration des espèces électroréactives en solution.

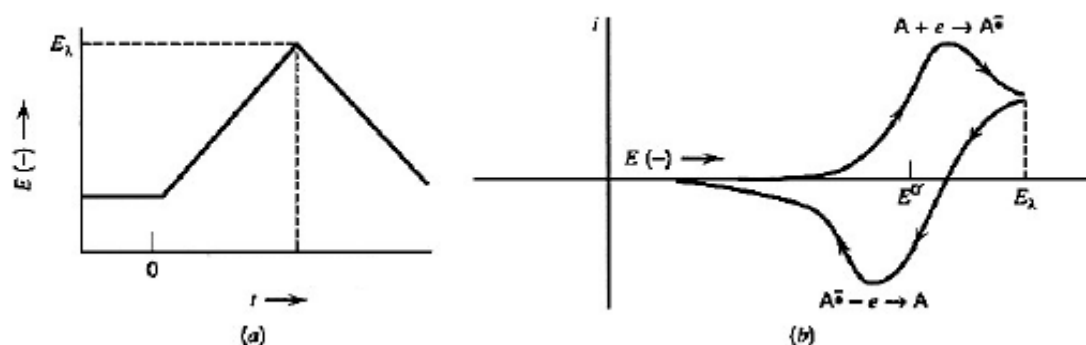


Figure II. 1. Voltampérogramme cyclique obtenu pour un procédé réversible d'électrooxydation d'une espèce neutre. (a) Représentation schématique de la programmation du balayage cyclique de potentiel. (b) Voltampérogramme cyclique obtenu. λ = temps d'inversion du balayage, $E\lambda$ = potentiel d'inversion du balayage, E° = potentiel formel [75].

En effet, une réaction électrochimique se produisant à la surface d'une électrode est en général une réaction complexe qui résulte de plusieurs étapes (transport de matière, adsorption, transfert de charge,...).

La cinétique globale du processus électrochimique sera évidemment régie par l'étape la plus lente. Lorsqu'une réaction de transfert de charge a lieu à la surface de l'électrode, le voltammogramme présente un pic, positif dans le cas d'une oxydation, négatif pour une réduction. Les caractéristiques du pic, c'est-à-dire sa position (E_{max}) et son intensité (I_{max}), permettent de distinguer les cas simples de transfert de charge réversible ou irréversible modifiés par les phénomènes de diffusion ou d'adsorption.

II-4. Études des différents paramètres de la méthode (CAAdSV)

L'analyse par redissolution définie dans le chapitre I paragraphe I-6-3, comprend les deux principales étapes, à savoir l'étape d'électrolyse où l'échantillon présent en solution est préconcentré sur la surface de l'électrode de travail et l'étape de redissolution au cours de laquelle on réalise la réoxydation de l'échantillon préconcentré. Cette combinaison d'étape de préconcentration et de réoxydation permet d'accroître le ratio signal/bruit et donc rend ces techniques efficaces pour l'analyse des cations métalliques à l'état de trace.

Les paramètres importants entrant dans l'analyse par redissolution sont donnés par rapport au déroulement de ces deux principales étapes.

II-4.1. Étape de préconcentration.

II-4.1.a. Modification de l'électrode de travail et temps de modification.

L'utilisation d'une électrode chimiquement modifiée (ECM) est essentielle ; elle permet l'amélioration des propriétés d'adsorption de l'agent organique chélatant modificateur de l'état de surface initial de l'électrode. Cette modification permet l'immobilisation immédiate par complexation de l'ion à doser Cu (II). Cette partie a été traitée en détail dans le chapitre I. La détermination du temps optimum de modification permet d'éviter la sursaturation de l'électrode par l'agent chélatant.

II-4.1.b. Complexation de Cu (II) et temps de complexation par un agent organique chélatant

L'immobilisation immédiate des ions Cu (II) par un agent chélatant (alizarine), permet leur fixation rapide sur la surface de l'électrode. La détermination du temps optimum de complexation s'avère nécessaire, car au-delà, nous observons le phénomène inverse c'est-à-dire la diffusion d'ions du milieu le plus concentré (interface) vers le milieu le moins concentré (le cœur de solution).

II-4.1.c. Potentiel et temps d'accumulation

Le choix du potentiel d'accumulation (dépôt) est important pour l'évaluation de la labilité des complexes métalliques, car s'il est suffisamment négatif, il peut conduire à la réduction de certains complexes inertes. De plus, la vitesse d'agitation de la solution au moyen de l'électrode à disque tournant, permet le contrôle de l'épaisseur de la couche de diffusion, impose le temps de résidence d'un complexe à la surface de l'électrode et donc sa contribution éventuelle au signal de redissolution.

II-4.1.d. Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant

L'utilisation de l'électrode à disque tournant permet le contrôle de l'état stationnaire qui est atteint rapidement, pour un balayage de potentiel très lent.

La fixation de l'épaisseur de la couche de diffusion par contrôle de la vitesse de rotation, nous pousse à déterminer la vitesse optimale de rotation et par conséquent à augmenter la concentration de l'espèce à doser sur l'interface. La validité des équations de Levich et éventuellement de Koutecky-Levich doit être vérifiée (Chapitre I, paragraphe I-3-4) [42-46].

II-4.2. Étape de détermination (mesure)

II-4.2.a. Domaine de balayage du potentiel

La voltammétrie cyclique consiste à appliquer à l'électrode indicatrice un balayage du potentiel aller-retour. Au cours du balayage aller on applique un potentiel plus négatif que le potentiel libre de la solution à analyser, permettant ainsi la réduction du cation métallique. Un pic de coordonnées $E_{\text{cathodique}}$ et $I_{\text{cathodique}}$ apparaît sur le voltammogramme.

Le balayage retour consiste en l'application d'un potentiel plus positif que le potentiel libre de la solution à analyser. L'oxydation du métal se manifeste par un pic de coordonnées E_{anodique} et I_{anodique} .

II-4.2.b Vitesse de balayage du potentiel

La réoxydation de la forme réduite accumulée sur l'électrode qui peut être assimilée à une extraction, a été étudiée d'abord à vitesse constante pour s'assurer que les phénomènes de réduction et d'oxydation ont lieu (présence du pic de réduction et du pic d'oxydation), puis en variant la vitesse de balayage du potentiel afin d'accroître la quantité de l'espèce extraite (réoxydation maximale).

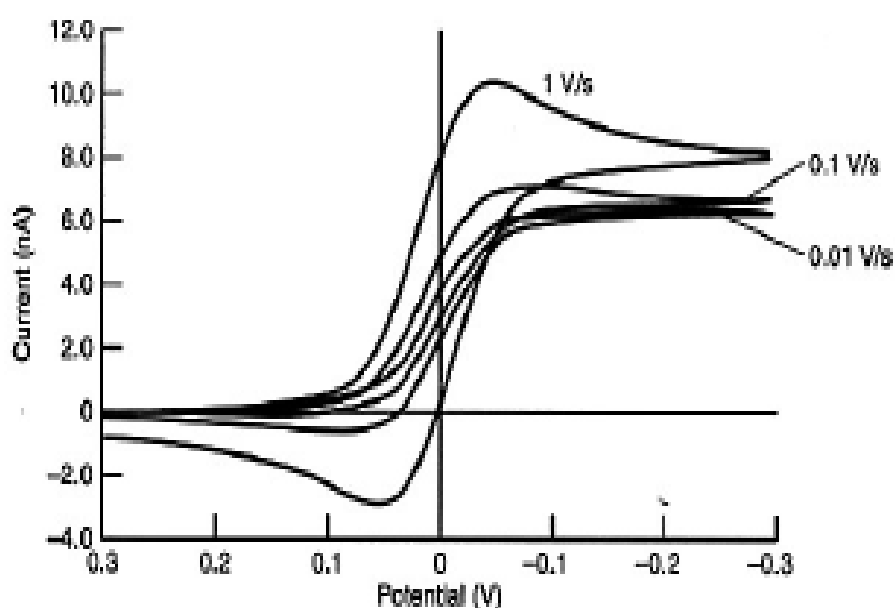


Figure. II.3. Voltampérogrammes cycliques obtenus à une ultra microélectrode par simulations d'un système réversible de Nernst. Influence de l'effet de la vitesse de balayage sur la forme des Voltampérogrammes.

$C = 1\text{ mM}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $D = 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}$, $n = 1$, $d = 10\text{ }\mu\text{m}$, $E^\circ = 0\text{ V}$ [36].

II-4.2.c Système Catalytique

L'utilisation d'un catalyseur est déterminante pour la performance de la réponse voltammétrique [76]. Les courants des pics cathodiques et anodiques sont sensibles à la variation de la concentration de ce catalyseur, cependant les potentiels (cathodiques et anodiques) des pics restent inchangés. En effet, le catalyseur permet ainsi une croissance significative de la sensibilité de la détermination (stripping) [76].

En 1943, Wiesner fut le premier à introduire la réaction catalytique dans le processus de l'électrode [77]. La régénération des ions électroactifs Fe (III) par H_2O_2 étudiée par

Kolthoff et Parry [78] ainsi que par Pospisil [79] a permis la formulation de l'équation du ratio du courant catalytique au courant de diffusion. Les systèmes catalytiques ont fait l'objet d'études approfondies au moyen de techniques électrochimiques telles que la polarographie. Ces systèmes sont décrits dans le livre fait par Heyrovsky et Kuta [80].

L'équation du ratio est exprimée par :

$$i_{cat} / i_{diff} = Bk^{1/2} c_{ox}^{1/2} \chi^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

Où B est une constante dépendante de la technique voltammétrique utilisée, k est la constante de vitesse constante de la réaction catalytique, c_{ox} est la concentration de l'espèce oxydée et χ est un paramètre cinétique.

La polarographie donne la constante B égale à 0.81. D'où l'équation (II.1) donnée par Koutecky devient :

$$i_{cat} / i_{diff} = 0.81k^{1/2} c_{ox}^{1/2} \chi^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

Un système catalytique est idéal s'il répond aux critères suivants :

- La réduction catalytique de l'agent oxydant doit être si lente au potentiel de réduction de l'ion à doser, qu'aucun courant de réduction n'est observé.
- Le produit de la réduction catalytique de l'oxydant doit être électroinactif.
- La vitesse de la réaction doit être grande.

Le choix d'un oxydant fort (tel que le persulfate), permet de respecter les critères d'un système catalytique.

II-4.2.d. Désaération du milieu

Avant toute détermination par CAdSV, il convient d'éliminer l'oxygène dissous de la solution. Ce dernier pouvant atteindre des concentrations assez fortes à température ambiante. En effet, l'oxygène génère des interférences sur le voltammogramme, dues à sa réduction en H_2O_2 puis H_2O , respectivement à +0.05V et +0.9V (par rapport à une électrode au calomel saturée). La méthode la plus simple pour atteindre ce but consiste à purger la solution à l'aide d'un gaz électro-inactif tel que l'azote ou l'argon. L'azote est plus fréquemment utilisé car il est nettement moins onéreux.

Tous les paramètres mentionnés dans ce chapitre ont été étudiés et optimisés. Dans le prochain chapitre nous exposerons la partie expérimentale ainsi que les valeurs optimisées de chaque paramètre.

B. Méthode spectrophotométrique

II-5.1.Introduction

La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours du passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ce sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées.

Les principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique utilisée en analyse chimique sont :

- L'émission d'arc ou d'étincelle (analyse qualitative),
- L'émission de flamme et l'absorption atomique (analyse quantitative des éléments à faibles teneurs).

II-5.2. Principe

Le principe de l'absorption atomique repose sur la loi de Beer-Lambert:

$$D = \log P_0/P = \hat{\epsilon} * C * l$$

Avec D: absorbance, P_0 : intensité de la radiation incidente, P: intensité de la radiation transmise, $\hat{\epsilon}$: coefficient d'extinction molaire, C: concentration et l: longueur de la cellule d'absorption.

La densité optique est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Concrètement, l'excitation par une énergie thermique, permet à l'électron de passer de l'état fondamental à un niveau d'énergie supérieur, instable. Les atomes, en retournant à l'état fondamental émettent des radiations dont la fréquence est caractéristique de chaque élément. L'intensité de la radiation est alors proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. En émission de flamme, l'échantillon est nébulisé puis atomisé dans une flamme composée d'un mélange air-acétylène.

II-5.3. Appareillage

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

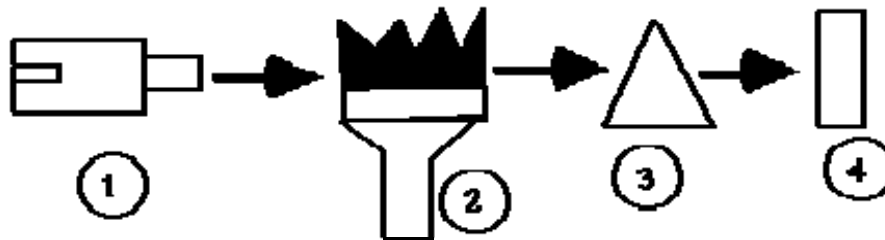


Figure. II.4. Schémas de l'appareillage de l'absorption atomique

II-5.4. Quelques applications

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages, etc.).

Citons notamment :

- En métallurgie, l'analyse des altérations du bronze, l'effet des produits de nettoyage de l'argent
- L'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques,
- Le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- L'analyse des éléments traces pour identification des pierres
- La dégradation des verres
- L'analyse du Pb dégagé par les pots d'échappement des véhicules.

L'AAS trouve aussi des applications dans la conservation des documents graphiques :

Dosage des charges minérales dans les papiers, en particulier pour l'étude des méthodes de désacidification.

Dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier.

Chapitre III
Materiels et
conditions experimentales

III- Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le matériel et les paramètres optimisés de la méthode d'étude ainsi que le matériel et les conditions d'analyse utilisés dans l'analyse par SAA.

A. Méthode électrochimique

III-1. Montages expérimentaux.

III-1.1 Chaîne électrochimique.

Dans ce travail nous avons réalisé nos expériences sur deux chaînes électrochimiques : le potentiostat PGP 201 (figure III.1), fonctionnant à vitesse constante de balayage du potentiel ceci a permis l'étude et la mise en évidence de l'électroreduction du cuivre (II) sur une électrode à disque tournant d'étain. L'optimisation des paramètres de la méthode utilisée a été effectuée sur le potentiostat PGZ 301 (figure III.2) à vitesse variable de balayage du potentiel; ces deux potentiostats sont de marque Radiometer et sont pilotés par le logiciel Volta master 4.0. Toutes les mesures ont été réalisées à une température de 22° C régulée par un thermostat de marque thermomix 1441.

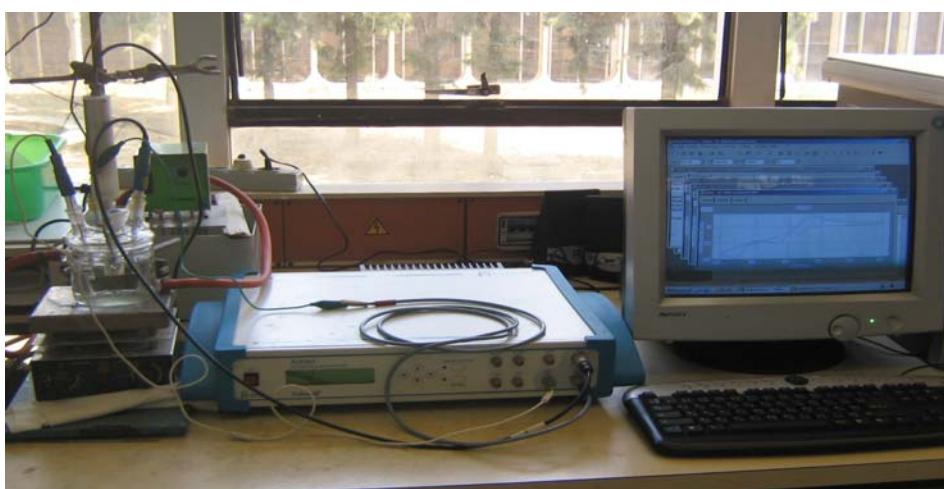


Figure III.1 photographie du potentiostat PGP 201



Figure III.2 : Photographie du potentiostat PGZ 301

III-1.2 Cellule électrochimique.

La cellule de mesure thermostatée en verre, de forme cylindrique, est munie d'un couvercle à cinq cols rodés pour l'accueil des électrodes de référence, l'électrode auxiliaire et l'électrode indicatrice.

Les deux autres cols sont réservés pour l'évent d'azote et l'injection de quantités connues de Cu (II), au moyen d'une micro seringue,.



Figure III.3 Photographie de la cellule électrochimique

III-2. Electrodes.

La mesure électrochimique a nécessité l'utilisation de trois électrodes :

III-2.1. Electrode de travail.

L'électrode indicatrice ou électrode de travail est une plaque d'étain pur à 99.999% (Gold Label, ALDRICH), de 5mm de diamètre montée sur un embout en époxy vissable à une EDT.

III-2.2. Electrode de référence.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{ECS}} = 241 \text{ mV/ENH}$), c'est la deuxième composante-clé de toute cellule voltammétrique, après l'électrode de travail. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

III-2.3. Electrode auxiliaire.

L'électrode auxiliaire est une plaque de platine, de 5mm de côté ; elle assure le passage du courant dans la cellule électrochimique puis sa mesure.

III-2.4. Préparation de l'électrode de travail.

Le traitement de surface de l'électrode est accompli sur polisseuse avec du papier abrasif de 1200 mesh sous écoulement d'un mince filet d'eau ; après polissage elle est rincée à l'eau distillée.

III-3. Réactifs.

La solution stock de Cu (II) 0.01 mol/L est préparée par dissolution de 0.3990 g de CuSO_4 (Fluka) dans 500 mL de solution aqueuse.

La solution stock d'alizarine 0.001 molL^{-1} est préparée par dissolution de 0.0363 g d'ARS dans 100 mL de solution aqueuse ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{NaO}_7\text{S}$, H_2O $360,28 \text{ g mol}^{-1}$) (Merck).

La solution tampon de Britton-Robinson 0.2 molL^{-1} (acide acétique, acide borique et monohydrogénophosphate de sodium) à différents p H de 2 à 6.5 (Fluka).

La solution stock de $K_2S_2O_8$ 0.1molL^{-1} est préparée par dissolution de 13.5160 g dans 500 mL de solution aqueuse (Merck).

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée (Distillateur Autostill).

Le contrôle du pH des solutions a été réalisé par un pH - mètre de marque ORION, équipé d'une électrode de verre combinée à une électrode de référence $Ag/AgCl/Cl_{\text{sat.}}$.

Le prélèvement de faibles concentrations est assuré par une micro seringue HAMILTON.

III-4. Procédure.

Dans une cellule voltammétrique de 200 mL, on introduit 100 mL d'une solution aqueuse de concentration connue en ARS avec un rapport molaire $R = [ARS]/ [Cu (II)]$ égal à 20 ; on ajoute 20 mL d'une solution aqueuse de B.R à 10^{-1} mol/L de p H= 4,58 et 1 mL de $K_2S_2O_8$ 0.1mol/L et une concentration connue de Cu (II).

L'électrode d'étain est chimiquement modifiée par l'ARS après 180s d'immersion ; la complexation de Cu (II) par l'ARS est réalisée après 60s.

Le complexe Cu (II)-ARS est accumulé sur la surface de l'électrode d'étain par application d'un potentiel constant de -500mV, pendant 60s par agitation au moyen de l'électrode tournante, à 2000 rpm; après un temps de repos de 10s, un voltammogramme cyclique est enregistré, entre -400 à -900mV, à une vitesse de balayage de potentiel de 70 mV/s. La solution est préalablement désaérée par barbotage d'azote.

III-5. Paramètres optimisés de l'analyse.

Les résultats de l'optimisation des paramètres de mesures électrochimiques par CAdSV sont consignés dans le tableau ci- dessous :

Tableau III.1 : Paramètres optimisés de l'analyse de Cu (II) par CAdSV

Méthode d'analyse électrochimique : CAdSV	
Paramètres	Optimisation
<ul style="list-style-type: none"> • Préconcentration 	
Temps de modification	180 s
Temps de complexation	60 s
Temps d'accumulation	60 s
Temps de repos (équilibre de la solution)	10 s
Potentiel d'accumulation	-500 mV
Vitesse de rotation de l' EDT	2000 rpm
<ul style="list-style-type: none"> • Mesures électrochimiques 	
Domaine de balayage cyclique du potentiel	-400 m V à -900mV
Vitesse de balayage du potentiel	70 m V/s
Aération du milieu	Milieu désaéré

B. Méthode spectrométrique

III-4. Montage expérimental

III-4.1. Matériel

Le spectromètre d'absorption atomique est de marque Spectr AA-110 à simple faisceau, piloté par le logiciel Spectr AA Windows dont les caractéristiques principales sont:

- Monochromateur à contrôle automatique.
- Boîte à gaz automatique ou HAMMER programmable.
- Quatre positions fixes pour les lampes à cathode creuse avec sélection par levier ou miroir automatique.

- Chambre de nébulisation/nébuliseur MARK7, avec brûleur MARK VII.
- Correcteur de fond Deutérium et détecteur PM large gamme.



Figure III.4 : Spectromètre d'absorption atomique (SAA)

III-4.2. conditions expérimentales

- Lampe de cuivre (Cu)
- Courant de la lampe: 4 mA
- Longueur d'onde : 324.8 nm
- Allure de la courbe: new rational

Les résultats optimisés obtenus seront discutés et interprétés dans le prochain chapitre.

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV. Introduction

Ce chapitre est subdivisé en deux parties, la première partie traite l'optimisation des paramètres de la méthode (CAAdSV) utilisée pour le dosage des ions Cu (II), qui seront présentés et discutés. La seconde partie est réservée à l'étude des ions interférents dans l'électroréduction de Cu (II).

Partie A : Optimisation des paramètres de la méthode (CAAdSV)

IV-1. Modification de l'électrode d'étain par l'Alizarine (ARS)

Le rouge d'alizarine sulfonique (ARS) a été pour longtemps utilisé comme un réactif spectrophotométrique de différents métaux. Ces derniers temps l'alizarine est utilisée comme agent modificateur des électrodes dans les analyses par voltammétrie [28,29]

De nombreux travaux ont été accomplis confirmant ainsi le pouvoir chélatant de ce type de molécules organiques (familles des anthraquinones) [29-33].

Nous avons pu mettre en évidence le phénomène de modification de l'électrode d'étain par l'étude de voltammétrie cyclique en l'absence et en présence d'ARS.

IV-1.1 Voltammogrammes des processus interfaciaux, en absence d'ARS

La figure IV 1(ENM) représente le voltammogramme de la solution contenant l'électrolyte seul (tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[K_2S_2O_8]=10^{-1}$ mol/L), obtenu sur électrode à disque tournant d'étain, à 25° C; il présente deux pics; un pic cathodique de coordonnées $E_{pc} = -568$ mV et $i_{pc} = -188,1 \mu A/cm^2$ et un pic anodique situé au point défini par $E_{pa} = -460$ mV et $i_{pa} = +115,1 \mu A/cm^2$.

Le voltammogramme enregistré après ajout de Cu (II) à la solution précédente se caractérise par un déplacement des pics d'oxydation et de réduction (figure IV 1 EM PAR Cu (II)).

En effet, en présence de Cu (II), les pics se sont déplacés tant le long de l'axe des potentiels que celui des courants; leurs nouvelles coordonnées sont: $E'_{pc} = -580$ mV et $i'_{pc} = -155,5 \mu A/cm^2$ pour le pic cathodique et $E'_{pa} = -480$ mV et $i'_{pa} = +144,6 \mu A/cm^2$, pour le pic anodique.

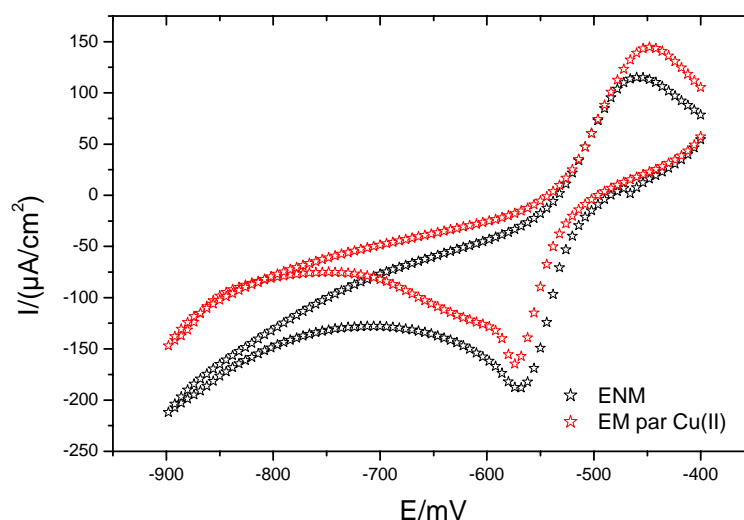


Figure. IV 1 Voltammogrammes du système **Cu (II)** dans l'électrolyte seul :

Conditions: Tampon B.R 0.2 mol/L (p H=4.58); $[K_2S_2O_8]=10^{-1}$ mol/L; $[Cu(II)]=10^{-7}$ mol/L ; Temps d'accumulation 300s ; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Potentiel initial -400mV(ECS); Potentiel retour -900 mV(ECS); Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads⁻¹.

Les résultats résumés dans le tableau IV1 montrent que l'ajout du cuivre (II) à la solution a provoqué un déplacement du potentiel cathodique (de -568 à -580 mV) et une diminution du courant de réduction (de -188.1 à $-155,5 \mu A/cm^2$). Cette diminution est probablement due au phénomène de cémentation, c'est-à-dire que le cuivre atomique forme sur la surface de l'électrode un film, ce qui réduit l'aire de la surface d'échange entre l'étain et la solution. [27].

L'augmentation du courant d'oxydation (de +115.1 à $+144,6 \mu A/cm^2$) provoquée par l'ajout de Cu (II) est attribuée à l'oxydation de Cu formé sur la surface de l'électrode d'étain par cémentation [81].

Tableau. IV 1. Potentiels et courants de pics du blanc (électrolyte seul) et blanc + Cu (II) à 10^{-7} mol/L

Echantillon	E_{pc}/mV	$i_{pc}/(\mu A/cm^2)$	E_{pa}/mV	$i_{pa}/(\mu A/cm^2)$
Blanc	-568	-188.1	-460	+115.1
Blanc + Cu (II)	-580	-155,5	-480	+144.6
Ecart (Δ)	-12	-32.6	+20	+29,5
Observation	Cu (II) n'est pas électroréductible, sous ces conditions.			

La figure IV1 révèle que non seulement les ions Cu (II) ne sont pas électroréductibles, mais sous ces conditions, ils font diminuer le courant cathodique du processus interfacial, et cela d'autant plus que le potentiel d'électrode devient plus négatif. Ces observations peuvent être interprétées par une diminution de la surface active de l'électrode d'étain, suite à une réduction chimique des ions cuivriques (cimentation) par l'étain, réduction qui conduit à un dépôt de cuivre atomique sur la surface de l'électrode; cette réduction chimique de Cu (II) est d'autant plus accélérée que la migration des ions Cu (II) vers l'interface est plus rapide donc que le potentiel d'électrode est plus cathodique.

Cette explication est étayée par une augmentation du courant anodique aux potentiels supérieurs à $E_{pa} = -460\text{mV}$ (potentiel du pic anodique, en absence d'ions Cu (II)). Au-delà de ce potentiel, le cuivre déposé chimiquement sur l'électrode de travail est réoxydé ; le courant faradique généré par cette oxydation électrochimique s'ajoute au courant du blanc, ce qui explique l'augmentation du courant du pic anodique, en présence de Cu(II).

IV-1.2. Voltammogrammes des processus inter faciaux, en présence d'ARS

L'ARS, présente en solution, modifie la surface de l'électrode en sa présence. Le voltammogramme présente deux vagues. Le balayage cathodique montre une vague de réduction à la valeur du potentiel de -670 mV et $-330,0\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le balayage anodique est caractérisé par une vague d'oxydation à -532 mV et $136,9\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure IV 2 (EMC PAR ARS)).

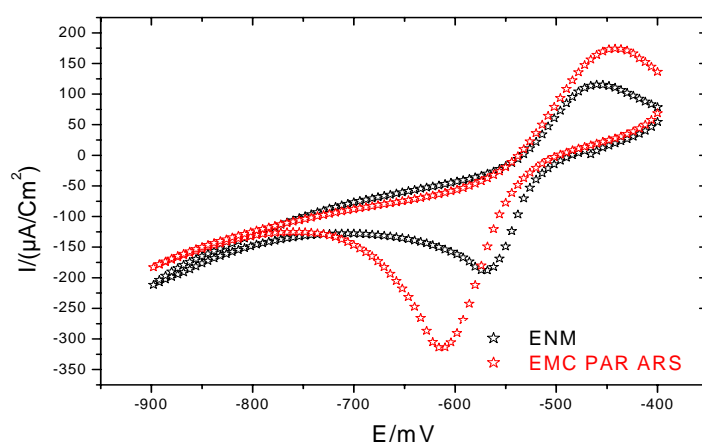


Figure IV 2 Voltammogrammes du système ARS dans l'électrolyte seul :

Conditions : Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=10^{-1}\text{mol/L}$; $[\text{ARS}]=2\times 10^{-6}\text{ mol/L}$; Temps d'accumulation 300s ; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Potentiel initial -400 mV (ECS); Potentiel retour -900 mV (ECS); Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

Les courants des pics d'oxydation et de réduction augmentent nettement (tableau IV 2). Ceci renforce la théorie de la modification chimique des électrodes par les agents organiques chélatants [28,29].

En présence d'alizarine, Le déplacement du potentiel du pic de réduction vers des valeurs plus cathodiques peut renseigner sur la facilité d'échange d'électron interfacial, et ce suite à l'amélioration de la conductivité ionique de la solution (La conductivité équivalente à dilution infinie de Na^+ est de $50.08 \times 10^{-4} \text{ S m}^2 \text{ éqg.}^{-1}$) par ajout d'alizarine $2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$.

Tableau IV2. Potentiels et courants de pics du blanc (électrolyte seul) et blanc+ARS à $2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

Echantillon	E_{pc}/mV	$i_{pc}/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	E_{pa}/mV	$i_{pa}/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
Blanc	-568	-188.1	-460	+115.1
Blanc + ARS	-670	-330	-532	+136.9
Ecart (Δ)	-102	-141.9	-72	+21.8
Observation	L'alizarine est électroréductible, sous ces conditions.			

L'ajout de Cu (II) entraîne un changement dans le voltammogramme (Figure IV3 (ECM PAR ARS +Cu (II))). En effet, les courants de réduction et d'oxydation ont augmenté ($-439,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour un potentiel de réduction de -736 mV et $361,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour un potentiel d'oxydation de -592 mV).

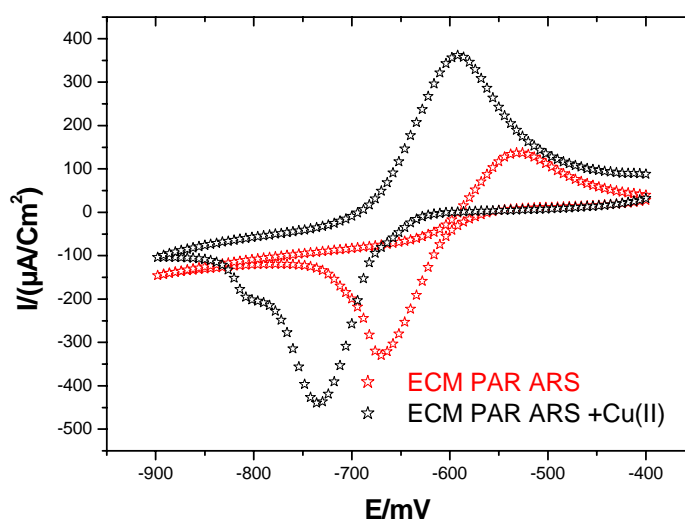


Figure IV 3 Voltammogrammes du système Cu (II)-ARS.

Conditions : Solution aqueuse de 100mL contenant [ARS] = $2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-1} \text{ mol/L}$; $[\text{Cu (II)}] = 10^{-7} \text{ mol/L}$; Temps d'accumulation 300s ; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Potentiel initial -400 mV (ECS) ; Potentiel retour -900 mV (ECS) ; Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

L'ajout de Cu (II) à la solution contenant l'ARS représenté par le voltammogramme de la figure IV 4 (ECM PAR ARS + Cu (II)), met en évidence le processus d'adsorption de l'ARS qui est utilisé pour l'immobilisation par complexation des ions de cuivre à partir de la solution. Cette immobilisation est nettement meilleure lorsque le Cu (II) se trouve en présence d'ARS qu'en son absence (Figure IV4 (EM PAR Cu (II) et ECMPAR ARS)).

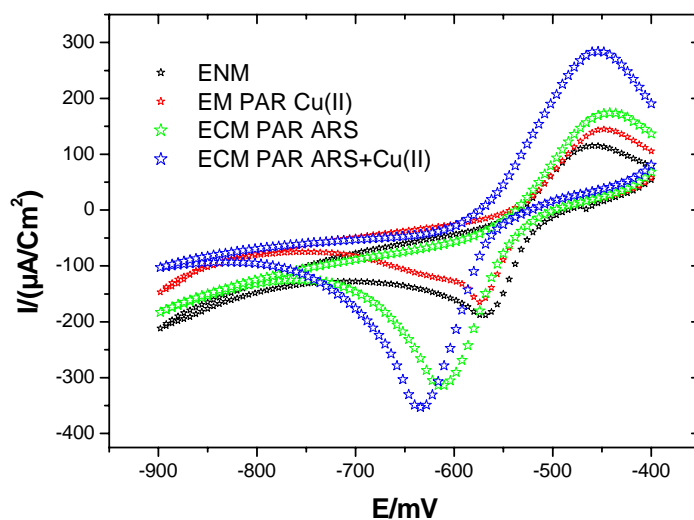


Figure IV 4 Voltammogrammes du système Cu (II)-ARS:

Conditions : Solution aqueuse de 100mL contenant [ARS] = 2×10^{-6} mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[K_2S_2O_8] = 10^{-1}$ mol/L ; $[Cu(II)] = 10^{-7}$ mol/L ; Temps d'accumulation 300s ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -900 mV(ECS) ; Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads⁻¹.

Tableau IV 3. Potentiels et courants de pics de réduction du blanc (électrolyte seul) +ARS à 2×10^{-6} mol/L et blanc + Cu (II) à 10^{-7} mol/L

	E_{pc}/mV	$i_{pc}/(\mu A/cm^2)$	E_{pa}/mV	$i_{pa}/(\mu A/cm^2)$
Blanc	-568	-188.1	-460	+115.1
Blanc+ ARS	-670 (-102)	-330 (-141.9)	-532 (-72)	+136.9 (+21.8)
Blanc + Cu (II)	-580(-12)	-155,5(+32.6)	-480(-20)	+144.6 (+29,5)

La diminution du courant cathodique, en présence d'alizarine, aux potentiels supérieurs à $E_{pc} = -568$ mV/ECS (Figure IV4), peut s'expliquer par l'adsorption de l'alizarine sur l'électrode d'étain qui entraîne une diminution de la surface active de l'électrode de travail. L'exaltation du courant de réduction et le déplacement du potentiel du pic cathodique vers des valeurs plus négatives (tableau IV 3) peuvent s'interpréter par une amélioration de la conductivité ionique de la solution due aux ions Na^+ introduits par l'alizarine, à la rapidité d'échange d'électron facilitée par l'alizarine adsorbée et à la réduction cathodique de l'alizarine sur électrode d'étain.

La diminution des courants cathodiques de la branche aller du voltammogramme du blanc par rapport à ceux du blanc + alizarine, aux potentiels inférieurs à -750 mV/ECS, montre que l'alizarine réduite électrochimiquement reste adsorbée sur la surface de l'électrode.

IV-1.3. Temps de modification de l'électrode

Une fois le phénomène de la modification chimique de l'électrode par l'ARS mis en évidence, nous avons optimisé le temps de modification en faisant varier ce dernier de 30 à 300 s. Le résultat obtenu montre qu'en présence d'ARS et de Cu (II) la valeur optimale du temps de modification est de 180s (Figure IV 5) et de 120s en présence uniquement de Cu (II) (Figure IV 6).en présence de Cu (II) -ARS

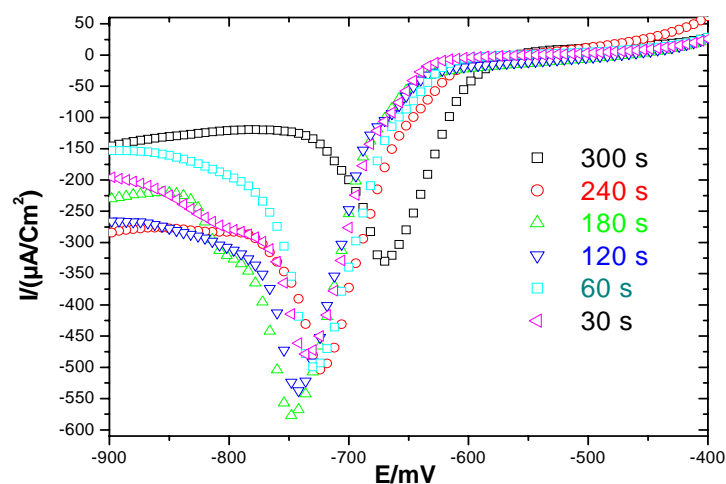


Figure IV 5 Voltammogrammes aller enregistrés à différents temps de modification ; électrode maintenue en circuit fermé. Conditions : Solution aqueuse de 100mL contenant $[ARS] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH = 4.58) ; $[K_2S_2O_8] = 10^{-1}$ mol/L ; $[Cu(II)] = 10^{-7}$ mol/L ; Temps d'accumulation 300s ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -900 mV(ECS) ; Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 $rads^{-1}$.

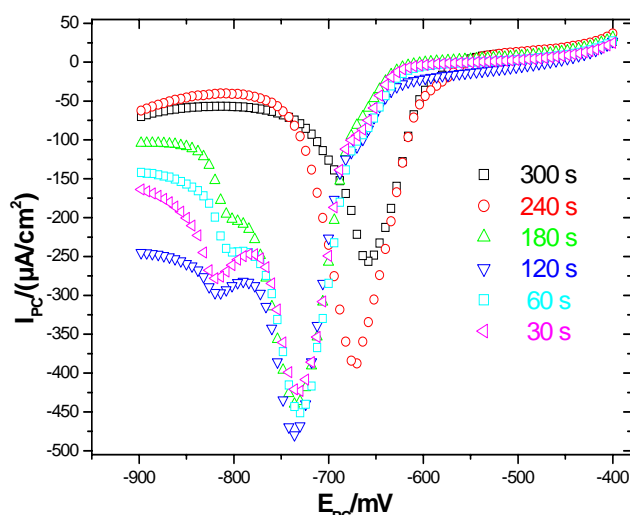


Figure IV 6 Voltammogrammes aller enregistrés à différents temps de modification ; Électrode maintenue en circuit fermé.

Conditions : Solution aqueuse de 100 mL contenant ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58); $[K_2S_2O_8]=10^{-1}$ mol/L ; $[Cu(II)]=10^{-7}$ mol/L ; Temps d'accumulation 300s ; Potentiel d'accumulation -500mV (ECS) ; Potentiel initial -400 mV (ECS); Potentiel retour -900 mV (ECS); Vitesse de balayage 10 mV/s; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

L'écart entre les deux valeurs du temps de modification par l'ARS seule et par Cu (II)- ARS est probablement dû au temps écoulé pour former le complexe Cu (II)-ARS qui va s'adsorber sur la surface de l'électrode d'étain. Cette adsorption sera facilitée par l'immobilisation immédiate des ions Cu (II) par l'ARS.

Cet écart nous incite à déterminer le temps de complexation optimale de Cu (II) par l'ARS.

IV-2. La complexation.

L'ARS complexe les ions Cu (II), permettant ainsi leur adsorption sur la surface de l'électrode sous forme de complexe Cu (II)-ARS.

L'étude de l'effet du temps sur la complexation a permis la détermination du temps optimum de complexation. Ainsi, l'immersion de l'électrode pendant cette durée optimale assure à l'étape suivante c'est-à-dire l'étape d'accumulation d'être maximale.

En effet le temps optimum de complexation correspond au courant cathodique qui est de $-548,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (valeur moyenne des trois essais) pour un temps t égal à 60s.

Les données pour trois essais sont consignées dans le tableau IV 4.

Tableau IV 4. Effet du temps de complexation du système Cu-ARS à 2×10^{-6} mol/L en ARS et 10^{-7} mol/L en Cu (II).

Echantillon	Temps de complexation /s	Potentiel de pic de réduction /mV	Courant de pic de réduction /(μ A/cm ²)	Potentiel de pic d'oxydation /mV	Courant de pic d'oxydation /(μ A/cm ²)	E _{pc} moyen /mV	I _{pc} moyen /(μ A/cm ²)
Essai 1	180	-730	-402,5	-604	300,0	-700	-421,3
Essai 2		-730	-494,8	-598	291,3		
Essai 3		-640	-366,5	-496	370,4		
Essai 1	120	-736	-523,4	-592	329,5	-722	-498,2
Essai 2		-736	-461,2	-592	327,5		
Essai 3		-694	-510,2	-538	387,2		
Essai 1	60	-730	-538,7	-598	363,7	-730	-548,2
Essai 2		-730	-574,4	-598	387,2		
Essai 3		-730	-531,6	-598	394,3		
Essai 1	30	-646	-301,1	-508	204,5	-662	-297,1
Essai 2		-670	-294,1	-526	196,3		
Essai 3		-670	-296,3	-526	192,9		
Essai 1	0	-634	-243,2	-490	171,3	-618	-270,0
Essai 2		-616	-266,0	-490	183,1		
Essai 3		-604	-300,7	-490	241,6		

Le temps de complexation de 60s (Figure IV7) explique l'écart remarqué dans l'étape de modification en présence et en absence d'ARS.

Un mécanisme possible peut être proposé pour ce type de système :

Modification chimique :



Réduction:

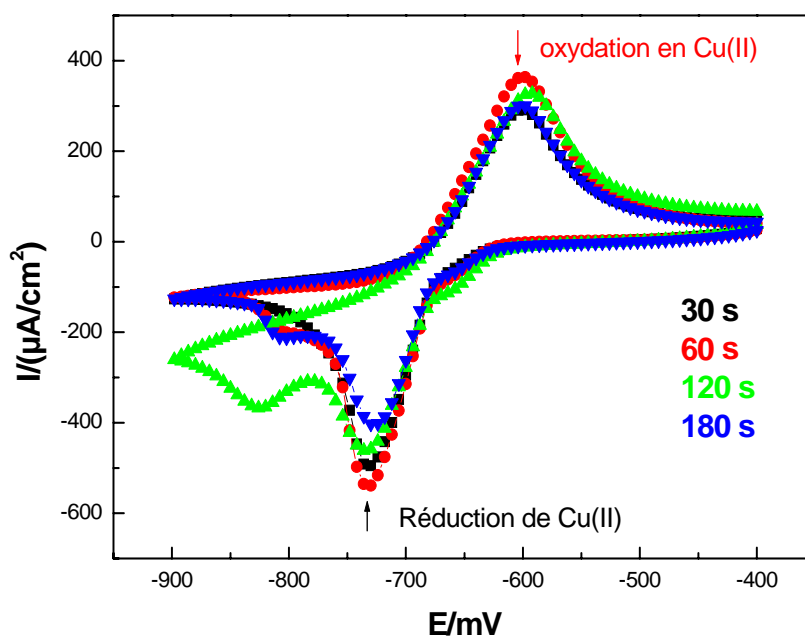


Figure IV 7 Voltammogrammes enregistrés à différents temps de complexation ; électrode maintenue en circuit fermé.

Conditions : Solution aqueuse de 100 mL contenant ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58); $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=10^{-1}$ mol/L ; $[\text{Cu(II)}]=10^{-7}$ mol/L ; temps d'accumulation 300s ; Potentiel d'accumulation -500mV (ECS) ; Temps de complexation allant de 30 à 180s ; Potentiel initial -400 mV (ECS) ; Potentiel retour -900 mV (ECS) ; Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads⁻¹.

IV-3. Effet de la concentration de l'Alizarine (ARS) sur l'électroreduction du Cu (II)

La concentration optimale de l'ARS a été déterminée de la façon suivante :

Pour une concentration donnée de Cu (II), on fait varier le rapport molaire des concentrations

$R = [\text{ARS}]/[\text{Cu(II)}]$. Le rapport molaire $R=20$ présente le pic de réduction de Cu (II) le plus intense. L'effet de concentration de l'alizarine a été réalisé pour des concentrations de Cu (II) de 10^{-6} mol/L et 10^{-7} mol/L ; le rapport molaire $R=20$ a été adopté pour des concentrations en deçà de 10^{-7} M (Figure IV 8 et IV 9).

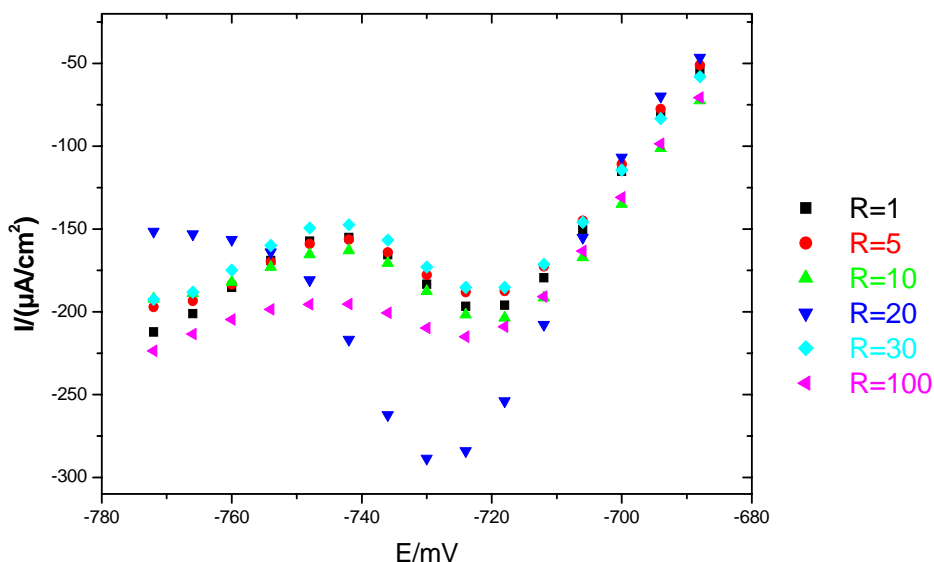


Figure IV 8 Voltammogrammes du système ARS-Cu (II) balayage cathodique :
Solution aqueuse de 100 mL contenant $[\text{ARS}] = R[\text{Cu(II)}]$; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-1}$ mol/L ; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-6}$ mol/L ; Temps d'accumulation de 300s ; Potentiel d'accumulation de -500 mV(ECS) ; Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -800 mV(ECS) ; Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

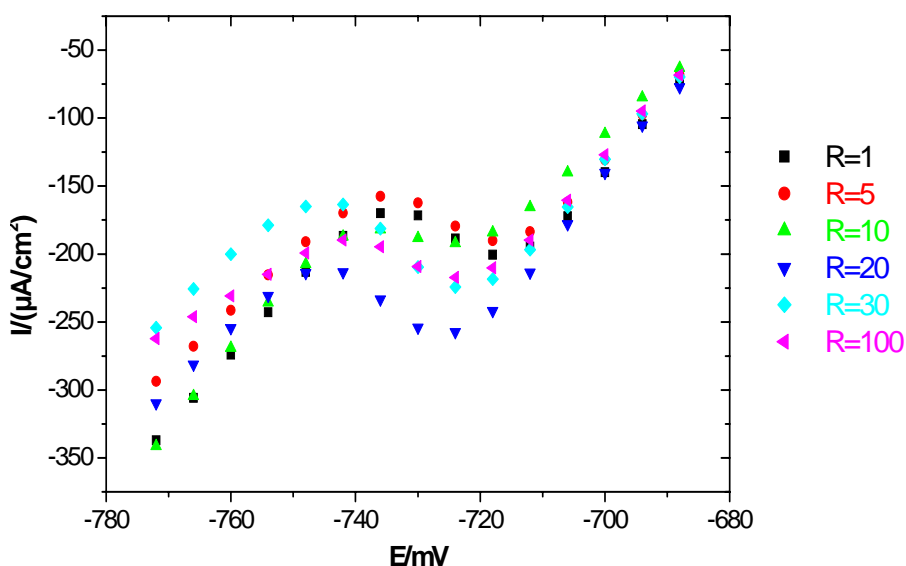


Figure IV 9 Voltammogrammes du système Cu-ARS (II) balayage cathodique.
Solution aqueuse de 100mL contenant $[\text{ARS}] = R[\text{Cu(II)}]$ mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-1}$ mol/L ; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-7}$ mol/L ; Temps d'accumulation 300s ; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -800 mV(ECS) ; Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

IV-4. Électrolyse du complexe Cu (II)-ARS

Afin de déterminer lequel des composés dans le complexe Cu (II)-ARS participe dans la réaction d'électrode, nous avons fait une électrolyse à potentiel contrôlé qui consiste à imposer à ce complexe dans une solution de B.R (pH =4,58) un potentiel constant de -900 mV pendant 2h (Figure IV 10).

Le courant de pic de la vague de réduction du complexe Cu (II)-ARS après électrolyse a nettement diminué. Quand on rajoute l'ARS à la solution après électrolyse le pic n'augmente pas vraiment, cependant lorsqu'on rajoute Cu (II), le pic augmente de nouveau. Ce résultat montre que celui qui réagit le mieux à l'électrode est bien l'ion Cu (II) plus que l'ARS dans le complexe Cu (II)-ARS (Tableau IV 5) [30].

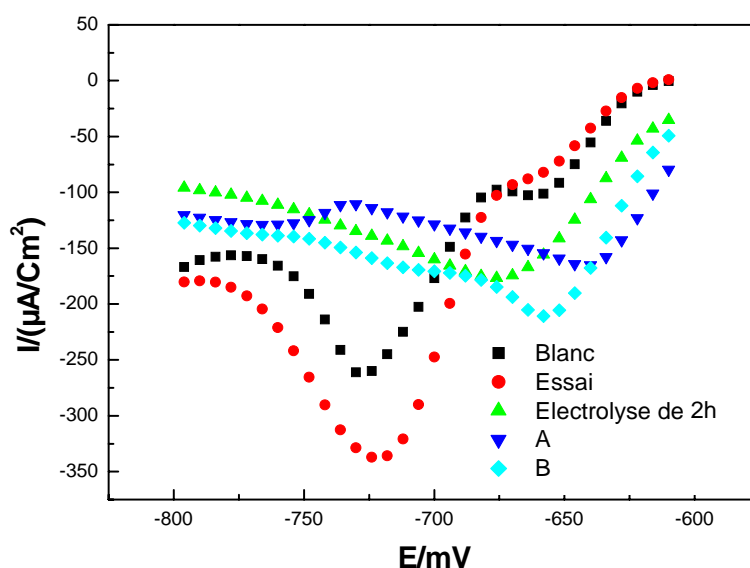


Figure IV 10 Voltammogrammes de l'électrolyse du système Cu (II) -ARS balayage cathodique :

Solution aqueuse de 100 mL ; **blanc** contenant : [ARS] = 2×10^{-6} mol/L; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[K_2S_2O_8] = 10^{-1}$ mol/L; **Essai** contenant : blanc + $[Cu(II)] = 10^{-7}$ mol/L ; Temps d'accumulation 300s ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Potentiel initial -400 mV(ECS); Potentiel retour -800 mV(ECS); Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

Tableau IV 5. Electrolyse du complexe Cu (II)-ARS

Composé analysé	Potentiel de pic de réduction /mV	Courant de pic de réduction /($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
ARS (blanc)	-730	-261,3
ARS + Cu (II) (essai)	-724	-337,1
Cu (II) -ARS après 2h (électrolyse)	-676	-176,6
Cu (II) -ARS après 2h +200 μL ARS (A)	-640	-167,6
Cu (II) -ARS après 2H +200 μL ARS +100 μL Cu (II) (B)	-658	-210,8

IV-5. Méthode de préconcentration

Les expériences de voltammétrie cyclique peuvent être réalisées en circuit fermé ou bien en circuit ouvert. La différence entre les deux méthodes réside dans l'étape de complexation qui est déterminante pour l'immobilisation des ions Cu (II) sur la surface de l'électrode [28].

Lorsque la complexation se fait en connectant électriquement les autres électrodes (auxiliaire et référence) à l'électrode de travail (électrode à disque tournant d'étain) le processus est appelé circuit fermé, alors que la déconnection électrique de l'électrode de travail des autres électrodes permet à la complexation de se faire selon un processus appelé circuit ouvert.

Dans ce contexte, nous avons enregistré des voltammogrammes pour ces deux types de processus (Figure IV.11). Le résultat obtenu démontre qu'en circuit ouvert les potentiels des pics ainsi que les courants des pics de réduction et d'oxydation sont nettement supérieurs à ceux obtenus en circuit fermé (tableau IV 6).

De plus le fait d'avoir choisi de travailler avec une électrode modifiée chimiquement convient mieux à ce type de circuit et par conséquent il offre de meilleurs résultats [62], pour cette raison nous avons opté pour le processus en circuit ouvert.

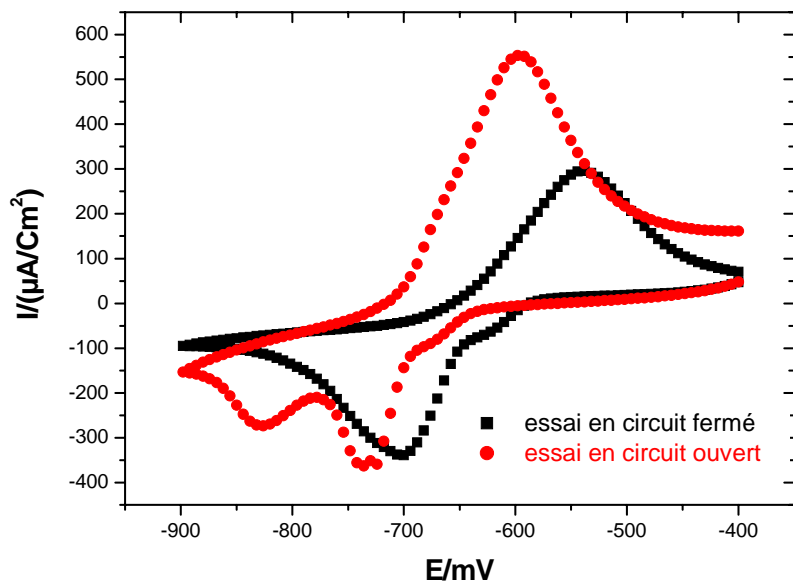


Figure IV 11 Méthodes de préconcentration : Voltammogrammes du système Cu (II)-ARS.
 Conditions : Solution aqueuse de 100mL contenant [ARS] = 2×10^{-6} mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[K_2S_2O_8] = 10^{-1}$ mol/L ; $[Cu(II)] = 10^{-7}$ mol/L ; Temps d'accumulation 300s ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -900 mV(ECS) ; Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads⁻¹.

Tableau IV 6. Méthode de préconcentration.

CIRCUIT FERME	Echantillons	Potentiel de pic de réduction / mV	Potentiel de pic d'oxydation /mV	Courant de pic de réduction /($\mu A/cm^2$)	Courant de pic d'oxydation / ($\mu A/cm^2$)
	Essai 1	-706	-538	-341,7	298,5
Essai 2	-676	-538	-340,7	360,2	
Essai 3	-676	-538	-345,7	363,2	
CIRCUIT OUVERT	Essai 1	-736	-598	-363,2	553,5
	Essai 2	-724	-598	-353,2	438,2
	Essai 3	-718	-592	-365,3	443,8

IV-6. Effet du potentiel et temps d'accumulation

IV-6.1 Effet du potentiel d'accumulation

L'accumulation est l'étape importante dans la détermination de Cu (II) par des méthodes d'analyse électrochimiques. Certaines méthodes d'analyse sont définies comme étant la combinaison d'étape d'accumulation effective (adsorption) sur la surface de l'électrode et de l'étape de détermination voltammétrique anodique du métal accumulé sur la surface de l'électrode. Nous citerons à titre d'exemple la voltammétrie adsorptive de redissolution « Adsorptive stripping voltammetry AdSV » [27-38].

La détermination du potentiel d'accumulation optimal a été déterminée dans l'intervalle - 900 à - 400 mV, en faisant varier le potentiel de - 400 mV à -700 mV.

Les résultats consignés dans le tableau 7 révèlent qu'à -500 mV, le courant de pic de réduction est maximal (Figure IV 12) ce qui correspond à une accumulation optimale.

Tableau IV 7. Effet du potentiel d'accumulation

Echantillon	Potentiel d'accumulation /mV	Potentiel de pic de réduction / mV	Courant de pic de réduction / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel de pic d'oxydation / mV	Courant de pic d'oxydation / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pc} moyen /mV
Essai 1	-400	-730	-435,2	-592	389,7	-484,5
Essai 2		-730	-527,5	-592	394,3	
Essai 3		-724	-490,8	-580	414,7	
Essai 1	-500	-736	-585,2	-598	415,3	-579,5
Essai 2		-730	-558,6	-598	415,3	
Essai 3		-730	-594,8	-586	362,7	
Essai 1	-600	-742	-510,7	-604	380,6	-525,8
Essai 2		-742	-520,4	-610	364,7	
Essai 3		-742	-546,4	-610	366,8	
Essai 1	-700	-736	-382,6	-634	228,0	-406,9
Essai 2		-736	-428,5	-634	233,6	
Essai 3		-736	-409,6	-616	279,5	

Cette valeur de potentiel d'accumulation (-500 mV) a été citée maintes fois par de nombreux travaux antérieurs relatifs à la réduction du cuivre (II) sur différentes électrodes solides et à mercure et pour différents systèmes [27-31].

Cette observation nous a permis d'opter pour cette valeur pour le reste de l'analyse.

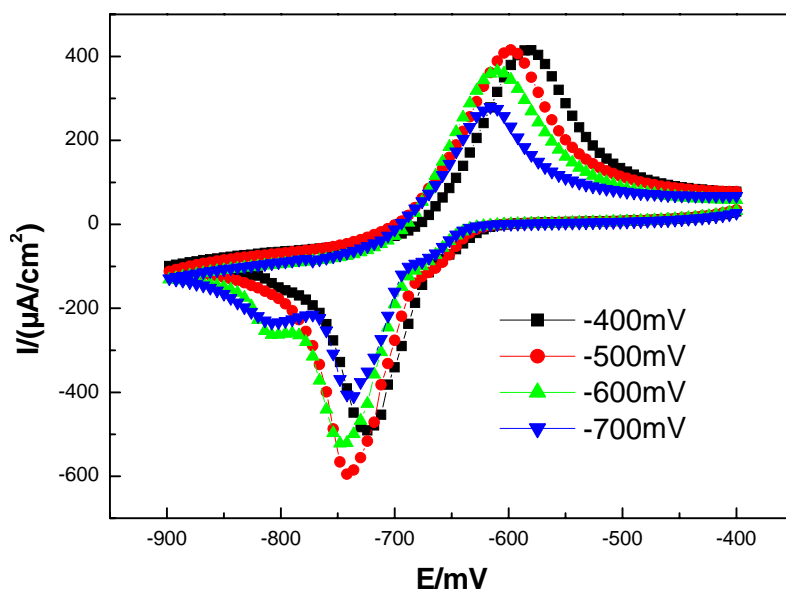


Figure IV 12 Effet du potentiel d'accumulation sur le pic de réduction.

Conditions : Solution aqueuse de 100 mL contenant [ARS] = 2×10^{-6} mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[K_2S_2O_8] = 10^{-1}$ mol/L ; $[Cu(II)] = 10^{-7}$ mol/L ; Temps d'accumulation 300s ; Potentiel d'accumulation variable de -400 à -700 mV(ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -900 mV(ECS) ; Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

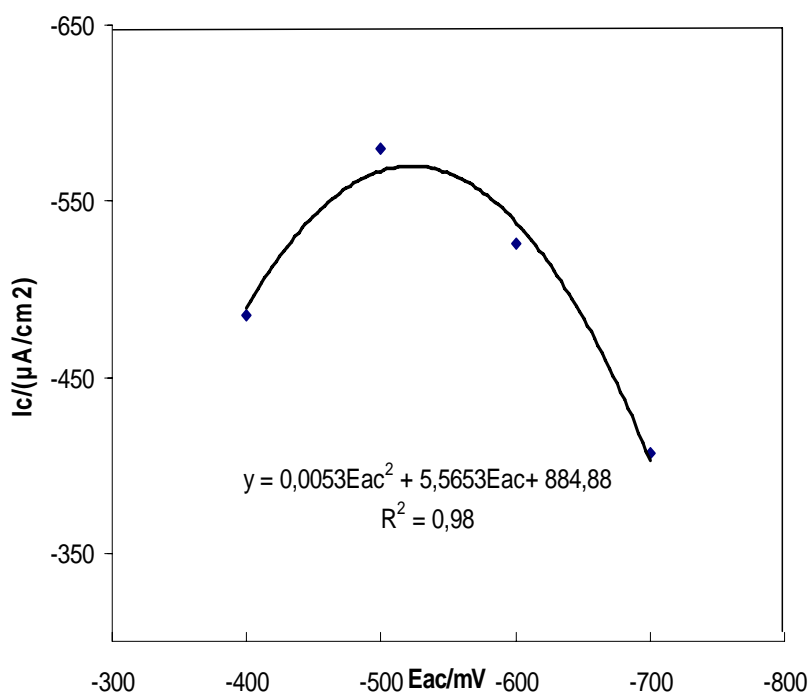


Figure IV 13 Courbe de l'effet du potentiel d'accumulation sur le pic de réduction.

IV-A. 6.2 Effet du temps d'accumulation

Une fois le potentiel d'accumulation fixé, la détermination du temps d'accumulation s'avère nécessaire. Le temps d'accumulation a été étudié dans l'intervalle de 30s à 300s, au moyen de la chronoamperométrie à un potentiel d'accumulation de -500 mV pour une concentration de 10^{-7} mol/L en Cu (II).

Les résultats consignés dans le tableau IV8 montrent que pour $t = 60$ s, le courant de pic de réduction est maximal ($-469,0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Ceci permet de dire que la quantité de cuivre adsorbé sur la surface de l'électrode pour ce temps précis est maximale (Figure IV 14).

Au delà de cette valeur d'accumulation, le courant de réduction diminue. Nous assistons à une migration des ions du milieu le plus concentré (interface) vers le milieu le moins concentré (cœur de solution)

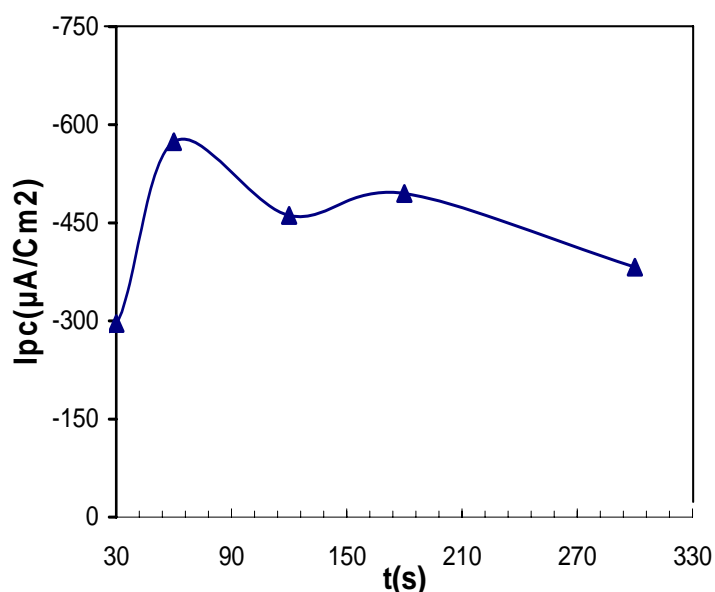


Figure IV 14 Effet du temps d'accumulation sur le pic de réduction.

Conditions : Solution aqueuse de 100mL contenant [ARS] = 2×10^{-6} mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-1}$ mol/L ; $[\text{Cu}(\text{II})] = 10^{-7}$ mol/L ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -900 mV (ECS) ; Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

Tableau IV 8. Effet du temps d'accumulation

Echantillon	Temps d'accumulation /s	Potentiel de pic de réduction /mV	Courant de pic de réduction / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel de pic d'oxydation /mV	Courant de pic d'oxydation / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pc} moyen /mV
Essai 1	300	-676	-381,6	-526	355,6	-380,7
Essai 2		-658	-378,5	-526	352,0	
Essai 3		-670	-382,1	-532	362,2	
Essai 1	240	-676	-372,9	-538	387,7	-391,3
Essai 2		-682	-414,7	-532	397,4	
Essai 3		-682	-386,2	-544	390,3	
Essai 1	180	-688	-334,0	-556	216,9	-339,7
Essai 2		-664	-351,0	-514	206,6	
Essai 3		-670	-334,1	-526	203,3	
Essai 1	120	-694	-351,2	-544	337,6	-351,7
Essai 2		-676	-348,3	-544	325,5	
Essai 3		-652	-355,6	-508	317,3	
Essai 1	60	-736	-411,2	-616	322,9	-469,0
Essai 2		-748	-462,7	-622	378,0	
Essai 3		-748	-533,1	-622	378,1	
Essai 1	30	-712	-437,7	-574	376,0	-433,6
Essai 2		-724	-427,5	-592	376,1	
Essai 3		-700	-435,7	-556	361,7	

IV-7. Effet de la concentration du catalyseur $K_2S_2O_8$

L'utilisation de $K_2S_2O_8$, comme catalyseur, est déterminante pour la performance de la réponse voltammétrique [24]. Les courants des pics cathodiques et anodiques sont sensibles à la variation de la concentration de ce catalyseur, cependant les potentiels (cathodiques et anodiques) des pics restent inchangés (tableau IV 9).

En effet $S_2O_8^{2-}$ est un oxydant fort, agissant sur les produits de réduction chimique de Cu (II) (Cu (I) et/ou Cu) lesquels sont immédiatement ré oxydés, dès leur formation selon un cycle catalytique proposé par le mécanisme suivant :

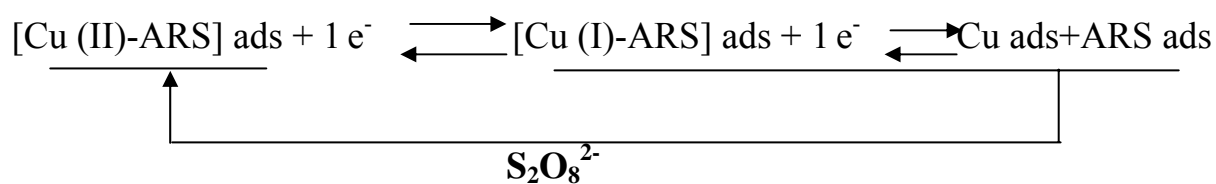
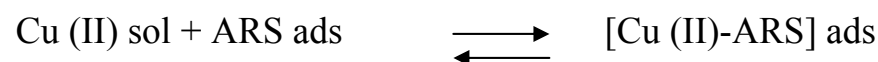


Tableau IV .9. Effet de la concentration du catalyseur $K_2S_2O_8$

Echantillon	Concentration De $K_2S_2O_8$ / (mol/L)	Potentiel de pic de réduction / mV	Courant de pic de réduction / ($\mu A/cm^2$)	Potentiel de pic d'oxydation / mV	Courant de pic d'oxydation / ($\mu A/cm^2$)	$I_{p,ox} \text{ moyen} / (\mu A/cm^2)$
Essai 1	0	-664	-359,2	-532	315,8	323,4
Essai 2		-664	-377,5	-532	328,0	
Essai 3		-664	-343,4	-532	326,5	
Essai 1	10^{-4}	-646	-375,1	-514	391,3	388,7
Essai 2		-646	-367,7	-502	383,1	
Essai 3		-670	-346,9	-520	391,8	
Essai 1	5×10^{-4}	-664	-343,4	-532	326,5	327,2
Essai 2		-658	-338,9	-514	285,2	
Essai 3		-700	-364,1	-574	369,8	
Essai 1	10^{-3}	-730	-487,7	-598	400,0	393,2
Essai 2		-730	-495,4	-598	400,5	
Essai 3		-730	-474,0	-592	379,0	
Essai 1	$1,6 \times 10^{-3}$	-676	-403,5	-554	321,9	314,6
Essai 2		-670	-379,0	-538	318,3	
Essai 3		-688	-380,2	-562	303,5	

La variation du courant anodique en fonction de la concentration $K_2S_2O_8$ représentée par la figure IV 15, montre que pour la valeur de 10^{-3} mol/L, le courant anodique est optimal, cette valeur sera utilisée pour le reste du travail.

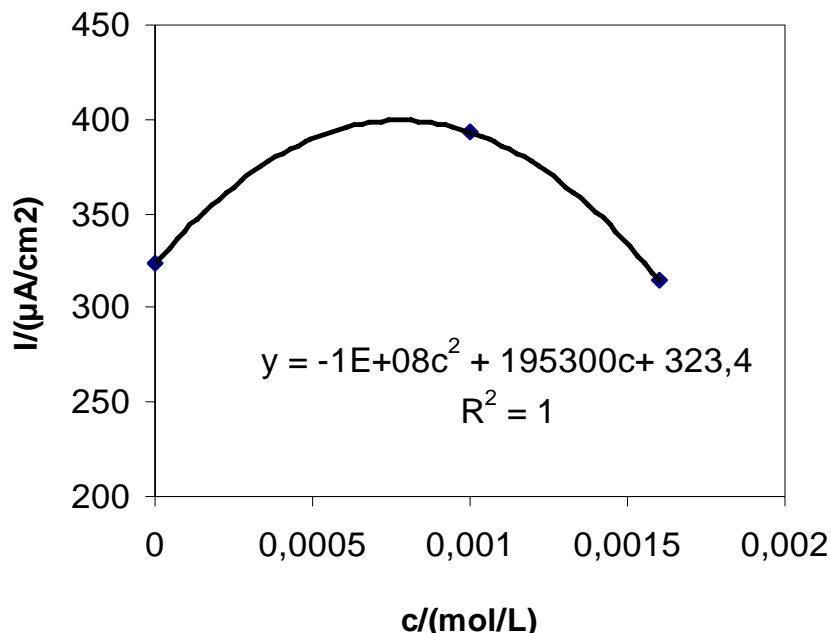


Figure IV 15 Effet de la concentration du catalyseur sur le pic d'oxydation.

Conditions : Solution aqueuse de 100mL contenant $[ARS] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[K_2S_2O_8]$ variable (0 ; 5×10^{-4} ; 10^{-3} et $1,6 \times 10^{-3}$ mol/L) ; $[Cu(II)] = 10^{-7}$ mol/L ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Temps de modification 180s ; temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -900 mV (ECS) ; Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

IV.8. Effet du pH de la solution tampon.

L'influence du pH sur les courants cathodiques (réduction de Cu (II) en Cu (I), Cu) a été étudiée dans la gamme de pH allant de 3,5 à 6,5. Les résultats donnés par le tracé des voltammogrammes pour les différentes valeurs de pH sont consignés dans le Tableau IV.10.

Tableau IV10. Effet du pH sur le courant de réduction.

Echantillon	pH	Potentiel de pic de réduction /mV	Courant de pic de réduction /($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel de pic d'oxydation /mV	Courant de pic d'oxydation /($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{pc \text{ moyen}}$ /mV	$I_{pr \text{ moyen}}$ /($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Essai 1	3,5	-634	-529,5	-508	427,0	-638	-537,7
Essai 2		-628	-520,4	-502	427,4		
Essai 3		-652	-563,2	-508	407,6		
Essai 1	4,5	-730	-558,6	-598	415,3	-738	-566,3
Essai 2		-748	-555,1	-580	468,8		
Essai 3		-736	-585,2	-598	415,3		
Essai 1	5,5	-748	-309,1	-598	237,1	-726	-318,4
Essai 2		-730	-316,7	-568	203,1		
Essai 3		-700	-329,3	-616	239,0		
Essai 1	6,5	-754	-246,3	-550	219,2	-770	-236,5
Essai 2		-762	-219,7	-562	226,4		
Essai 3		-796	-243,5	-568	210,0		

La valeur maximale du courant cathodique ($-566,3\mu\text{A}/\text{cm}^2$) est obtenue pour un pH de 4,58 (Tableau IV10), cette valeur de pH sera plus expliquée par le comportement de chaque espèce se trouvant en solution.

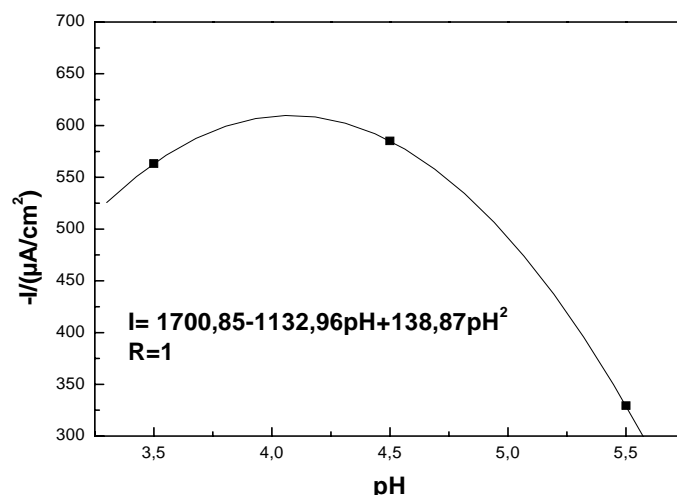


Figure IV 16 Effet du p H sur le pic de réduction en circuit.

Conditions : Solution aqueuse de 100mL contenant, [ARS] = 2×10^{-6} mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH allant de 3,5 à 6.5) ; $[K_2S_2O_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[Cu(II)] = 10^{-7}$ mol/L ; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV (ECS) ; Potentiel retour -900 mV (ECS) ; Vitesse de balayage 10 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

En effet le comportement des espèces présentes en solution à savoir, le cuivre (Cu (II)) et l'alizarine (ARS) varie avec la valeur du pH.

En ce qui concerne l'étain (électrode tournante), la modification chimique de l'électrode par un agent chélatant a permis d'éviter tout contact du métal avec la solution, reste à voir comment varient l'alizarine et le cuivre(II) en fonction du pH.

L'ARS a trois constantes d'acidité $pK_{a1} = 2,57$, $pK_{a2} = 5,53$ et $pK_{a3} = 11,35$, le domaine de répartition des espèces suivant (Figure IV 17) nous permet de voir que l'espèce qui prédomine au pH optimum est l'ARS⁻.

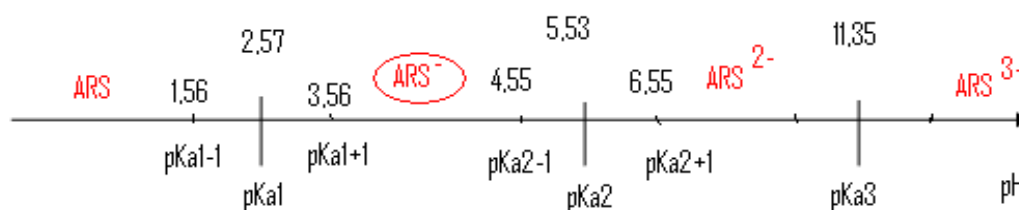


Figure IV 17 Schémas du domaine de répartition des espèces de l'ARS selon le pH

D'autre part le cuivre (II), complexé par l'ARS et adsorbé sur la surface de l'électrode, sa réduction peut donner soit le complexe Cu (I)-ARS soit le composé métallique Cu.

Cette possibilité peut être explicitée par le diagramme d'équilibre tension - pH du système cuivre-eau cité à la page 387 du livre intitulé « **corrosion et chimie de surface des métaux (1993)** » [49].

Les formes Cu (I) et Cu sont les formes les plus stables existant en solution dans un domaine de tension compris entre 0,1V (ENH) et -1,8V (ENH) à la valeur du pH de 4,58.

Donc la formation du complexe Cu (I)-ARS à cette valeur de pH est plus probable.

IV-9. Effet du dioxygène.

Les manipulations réalisées en milieu aéré ont conduit à des résultats non reproductibles. Les courants et en particulier les courants anodiques étaient trop importants et non identiques pour plusieurs essais. (Figure IV 18 et 19).

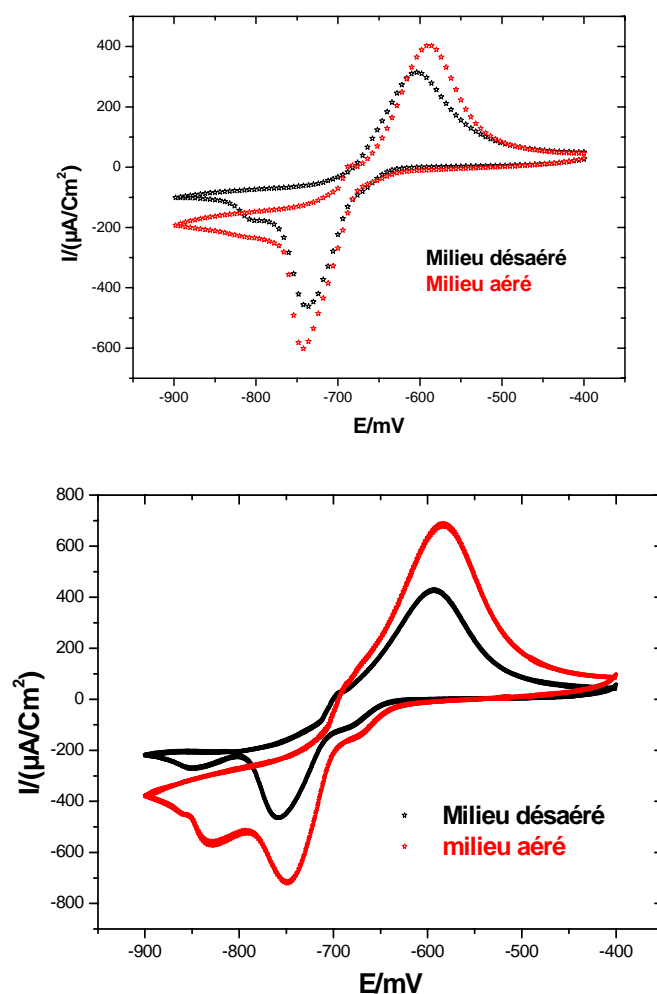


Figure IV 18 et 19 Effet du milieu aéré et désaéré en circuit ouvert, Voltammogrammes du système Cu (II)-ARS.

Conditions: Solution aqueuse de 100mL contenant [ARS] = 2×10^{-6} mol/L; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58); $[K_2S_2O_8] = 10^{-3}$ mol/L; $[Cu(II)] = 10^{-7}$ mol/L; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS); Temps de modification 180s Temps de complexation 60s; Potentiel initial -400 mV(ECS); Potentiel retour -900 mV(ECS); Vitesse de balayage 10 mV/s; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads⁻¹.

La présence de l'oxygène dissous dans la cellule de mesure, est responsable de la non reproductibilité des résultats. Afin de remédier à ce problème nous avons chassé l'oxygène

dissous en purgeant la solution avec de l'azote (N_2) pendant la durée de l'analyse. Le choix de travailler en milieu désaéré s'impose pour l'analyse de Cu (II) [27-34].

IV-10. Effet de la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant

La vitesse rotation de l'électrode à disque tournant a été variée de 0 à 2500 rads^{-1} , le courant de pic de réduction augmente de façon croissante et atteint son maximum pour la valeur de 2000 rads^{-1} puis diminue au delà de cette valeur (tableau IV 11)

Tableau IV .11. Variation de la vitesse de rotation de l'électrode tournante d'étain

Echantillon	Vitesse de rotation / (rads^{-1})	Potentiel de pic de réduction / mV	Courant de pic de réduction / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel de pic d'oxydation / mV	Courant de pic d'oxydation / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$E_{\text{pc}} \text{ moyen}$ / mV	$I_{\text{pr}} \text{ moyen}$ / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Essai 1	Sans rotation	-688	-434,1	-556	312,7	-684	-424,1
Essai 2		-694	-433,1	-562	309,1		
Essai 3		-670	-405,1	-532	312,2		
Essai 1	500	-706	-456,1	-580	312,2	-706	-462,7
Essai 2		-712	-486,2	-580	272,4		
Essai 3		-700	-445,9	-580	271,9		
Essai 1	1000	-730	-494,3	-586	302,0	-734	-486,7
Essai 2		-730	-471,9	-604	304,5		
Essai 3		-742	-493,8	-616	305,1		
Essai 1	1500	-748	-519,8	-622	300,5	-748	-514,9
Essai 2		-748	-509,1	-610	350,0		
Essai 3		-748	-515,7	-610	354,5		
Essai 1	2000	-736	-521,0	-592	322,4	-738	-540,5
Essai 2		-742	-529,0	-598	364,2		
Essai 3		-736	-571,7	-622	370,9		
Essai 1	2500	-742	-435,2	-616	288,2	-746	-466,4
Essai 2		-748	-481,1	-610	288,7		
Essai 3		-748	-482,9	-628	274,4		

IV-10.1. Traitement selon Levich

Le tracé (Figure IV 20) du courant cathodique en fonction de $\omega^{1/2}$ selon l'équation de Levich pour des vitesses de rotation inférieures ou égales à 2000 rad s^{-1} , est une droite ($R=0,99$). Cette variation linéaire renseigne sur la réduction de cuivre (II), qui est régie par la diffusion des espèces vers l'électrode. Ceci nous permet d'attester que l'équation de Levich est parfaitement valide pour ce système [25-27].

Il est à noter que la droite ne passant pas par l'origine, cela signifie qu'il y a une petite contribution du courant d'activation

Au-delà de 2000 rad s^{-1} , les courants diminuent, le système est perturbé, 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.

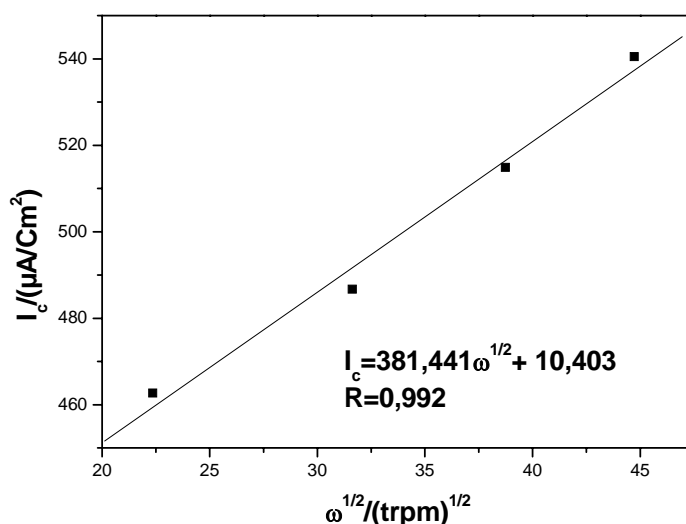


Figure IV 20 Courbe de variation de courant cathodique I_c fonction de $\omega^{1/2}$.
 Solution aqueuse de 100mL contenant, [ARS] = $2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) [$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$] = 10^{-3} mol/L ; [Cu(II)] = 10^{-7} mol/L ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -900 mV(ECS) ; Vitesse de balayage 10mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain variable de 500 à 2000 rads^{-1} .

IV-10.2. Traitement selon Koutecky-Levich.

Le traitement de Koutecky-Levich appliqué à la variation du courant de réduction en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode apporte des informations sur la cinétique de la réduction [28 -31]. L'évolution de $1/i$ en fonction de $1/\omega^{1/2}$ représenté par la figure IV.21 est linéaire ($R=0,99$). Ceci signifie que le processus de réduction est une fois de plus dominé uniquement par la diffusion. De plus et à titre indicatif, le courant d'activation i_0 est de $4,61 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, qui est infiniment plus grand que le courant de réduction, ceci confirme que le processus est de diffusion pure.

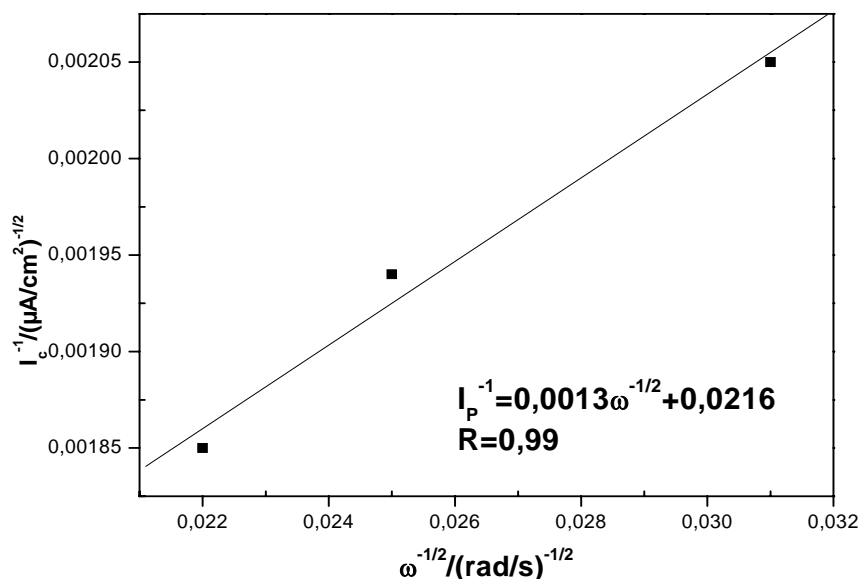


Figure IV. 21 Courbe de variation de courant cathodique I_c^{-1} fonction de $\omega^{-1/2}$.
 Solution aqueuse de 100mL contenant, [ARS] = 2×10^{-6} mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[\text{Cu}(\text{II})] = 10^{-7}$ mol/L ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -900 mV(ECS) ; Vitesse de balayage 10mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain variable de 1000 à 2000 rads^{-1} .

IV-11. Effet de la vitesse de balayage du potentiel

L'étude de la variation de la vitesse de balayage de potentiel de 10 à 90 mV/s, pour une solution de concentration 10^{-7} mol/L en Cu (II), a donné les résultats regroupés dans le tableau IV. 9. Les courants cathodiques et anodiques augmentent de façon croissante pour les vitesses allant jusqu'à 70mV/s et atteignent leurs maximums pour la vitesse de 70mV/s, au delà de cette vitesse les courants diminuent.

Les résultats obtenus montrent que plus la vitesse de balayage est grande plus la quantité extraite est grande.

La vitesse de 70mV/s sera utilisée pour le reste de l'analyse.

Tableau IV. 9 Variation de la vitesse de balayage du potentiel

Echantillon	Vitesse de balayage / (mV/s)	Potentiel de pic de réduction / mV	Courant de pic de réduction / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel de pic d'oxydation / mV	Courant de pic d'oxydation / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pc} moyen / mV	I_{pr} moyen / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Essai 1	10	-717	-539,3	-600	409,2	-715	-515,5
Essai 2		-713	-503,8	-598	409,5		
Essai 3		-716	-503,3	-602	401,4		
Essai 1	30	-744	-564,6	-586	463,5	-743	-565,8
Essai 2		-745	-591,9	-578	456,6		
Essai 3		-741	-540,9	-580	418,6		
Essai 1	50	-774	-710,3	-567	498,0	-782	-735,9
Essai 2		-787	-767,4	-573	512,9		
Essai 3		-785	-729,9	-564	565,7		
Essai 1	70	-784	-1005,0	-541	803,0	-792	-1009,3
Essai 2		-793	-1003,0	-546	858,0		
Essai 3		-801	-1020,0	-563	754,0		
Essai 1	90	-736	-521,0	-592	322,4	-738	-540,58
Essai 2		-742	-529,01	-598	364,2		
Essai 3		-736	-571,7	-622	370,9		

IV-11.1. Adsorption

L'adsorption de complexe Cu (II)-ARS sur la surface de l'électrode à disque tournant d'étain, a été mise en évidence par la trace $I_p = f(v)$ obtenue par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage [32]. Le relation entre le courant de pic et la vitesse de balayage est linéaire donnée par l'équation $I_p = 216.0 v + 11,08$ ($R=0.99$), ceci démontre le processus d'adsorption durant la réaction faradique (Figure IV 22)

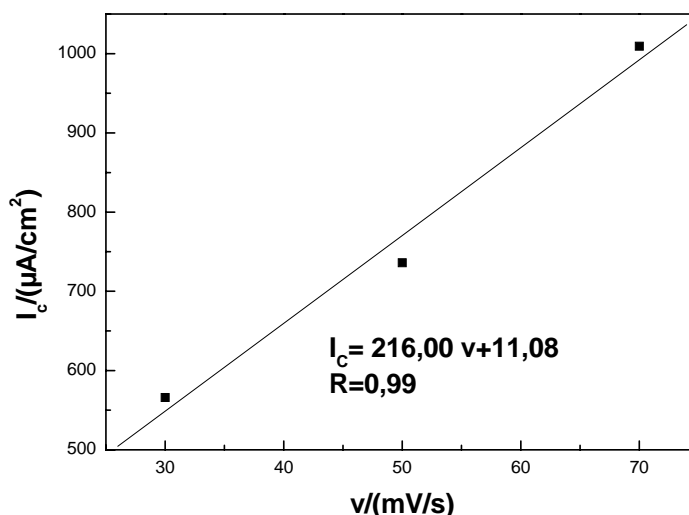


Figure IV .22 Courbe de variation de courant cathodique I_c fonction de v .
Solution aqueuse de 100mL contenant, [ARS] = 2×10^{-6} mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[K_2S_2O_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[Cu(II)] = 10^{-7}$ mol/L ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -900 mV(ECS) ; Vitesse de balayage variable de 30 à 70mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

IV-11.2. Diffusion

La réduction du complexe Cu (II)-ARS sur la surface de l'électrode (électrode chimiquement modifiée d'étain) pour le processus irréversible est contrôlée par diffusion démontrée par la linéarité du tracé $E_p = f(\log v)$ [32,33], représenté par la figure IV 23, donnée par l'équation suivante :

$$E_p = -704,59 \log v + 82,89 \text{ avec } R = 0,98.$$

Ce résultat (la diffusion) a déjà été démontré par l'équation de Levich traité dans le paragraphe IV-10.1.

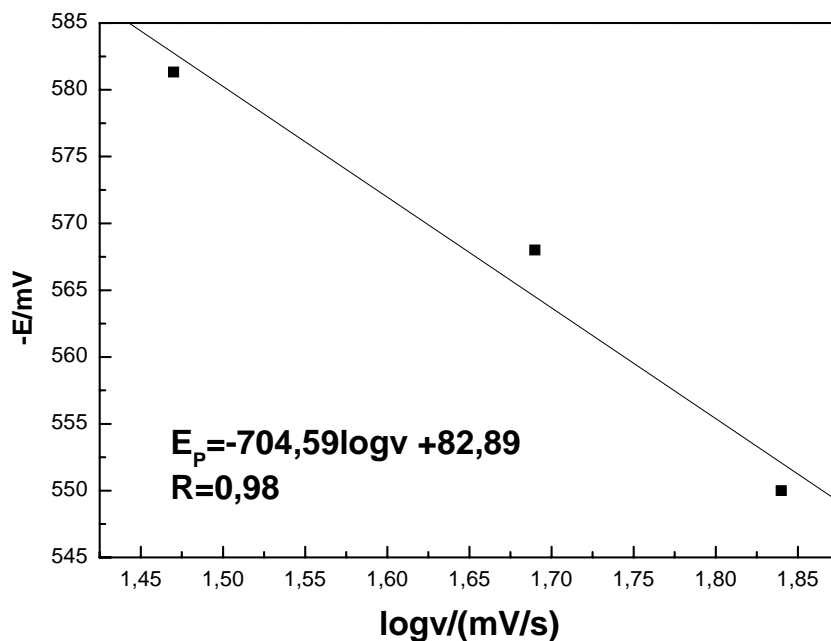


Figure IV. 23 Courbe de variation du potentiel anodique fonction de $\log v$:
 Solution aqueuse de 100mL contenant, [ARS] = 2×10^{-6} mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; [K₂S₂O₈] = 10^{-3} mol/L ; [Cu(II)] = 10^{-7} mol/L ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV(ECS) ; Potentiel retour -900 mV(ECS) ; Vitesse de balayage variable de 30 à 70mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads⁻¹.

IV-12. Réversibilité du système

Lors de l'enregistrement des voltammogrammes pour l'étude de la réversibilité du système, les courbes dépendent de deux grandeurs importantes, le rapport des intensités des courants de pics I_{pc} / I_{pa} et de l'écart des potentiels de pics $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$. Pour un système réversible ou le produit formé à l'électrode est stable, $I_{pc} / I_{pa} = 1$ quelque soient la vitesse du balayage du potentiel et les valeurs des coefficients de diffusion à condition que l'écart de potentiel soit inférieur ou égal à $59/n$, ou n est le nombre d'électron échangé lors du processus électrochimique [32]. Pour ce système étudié et d'après les valeurs consignés dans le tableau IV 10, nous pouvons dire que le système est irréversible ($I_{pc} / I_{pa} > 1$ et $\Delta E_p > 80$ mV). Ceci confirme la forme cyclique des voltammogrammes obtenus ainsi que le caractère irréversible du comportement de Cu (II)-ARS. [33]

Tableau IV.13. Réversibilité du système

Echantillon	V / (mV/s)	E_{pc} /mV	I_{pc} /($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pa} /mV	I_{pa} /($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	** $\Delta E_p/n^*$ /mV	I_{pc} / I_{pa}
Essai 1	70	-784	-1005,0	-541	803,0	121,5	1,25
Essai 2		-793	-1003,0	-546	858,0	123,5	1,16
Essai 3		-801	-1020,0	-563	754,0	119	1,35
Essai 1	10	-717	-539,3	-600	409,2	58,5	1,31
Essai 2		-713	-503,8	-598	409,5	57,5	1,23
Essai 3		-716	-503,3	-602	401,4	57	1,25

* n est le nombre d'électron mis en jeu dans la réduction de Cu (II).

** ΔE_p est l'écart des potentiels sur le nombre d'électron ($2e^-$) mis en jeu dans la réduction de Cu (II).

IV-13. Détection des ions de cuivre à différentes concentrations

Une fois les paramètres de la méthode d'analyse (CAdSV) optimisés, sa mise en application a été testée pour les concentrations en Cu (II) allant de 10^{-6} à 10^{-9} mol/L (Figure IV.24).

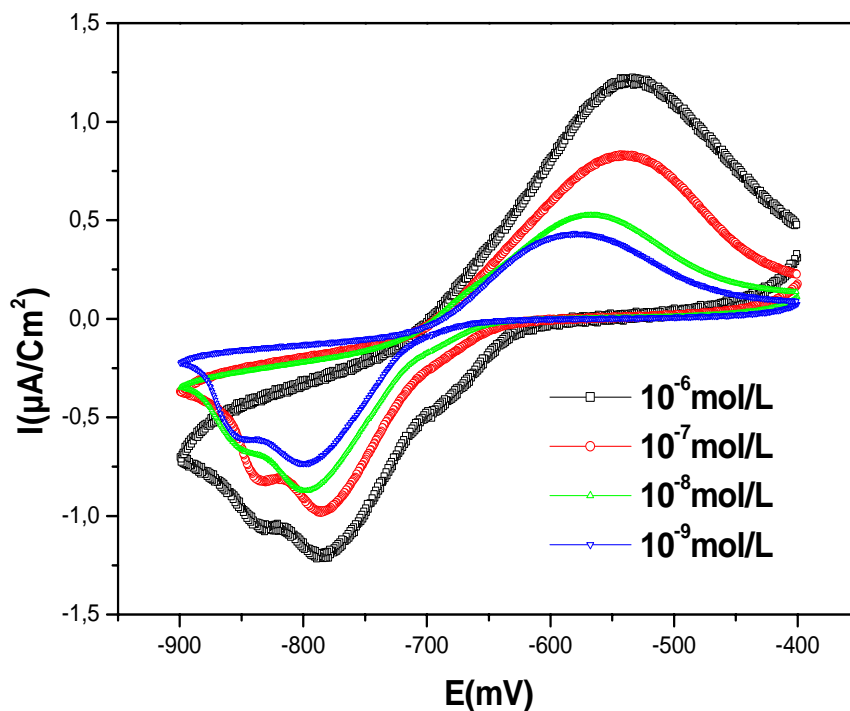


Figure IV. 24 Voltammogrammes du système Cu-ARS, détection du cuivre à plusieurs concentrations.

Solution aqueuse de 100mL contenant, $[ARS] = R [Cu (II)]$ mol/L et $R=20$; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; $[K_2S_2O_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[Cu (II)] = 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9}$ mol/L ; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV (ECS); Potentiel retour -900 mV(ECS); Vitesse de balayage 70mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads⁻¹.

Les résultats des analyses pour trois essais sont consignés dans le tableau IV. 14.

Tableau IV. 14 Détection des ions Cu (II) à différentes concentrations

Echantillon	Concentration de Cu (II) / (mol/L)	Potentiel de pic de réduction /mV	Courant de pic de réduction / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel de pic d'oxydation /m V	Courant de pic d'oxydation / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I_{pr} moyen / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I_{po} moyen / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Essai 1	10^{-6}	-785	-1211,0	-535	1215,0	-1201,3	1121,7
Essai 2		-791	-1327,0	-531	1217,0		
Essai 3		-794	-1066,0	-523	933,1		
Essai 1	10^{-7}	-784	-1050,0	-541	803,0	-1011,9	830,1
Essai 2		-785	-982,9	-539	829,4		
Essai 3		-793	-1003,0	-546	858,0		
Essai 1	10^{-8}	-801	-813,9	-547	554,5	-841,4	539,5
Essai 2		-799	-873,7	-567	525,8		
Essai 3		-783	-836,5	-562	538,2		
Essai 1	10^{-9}	-799	-735,1	-578	432,7	-740,7	417,5
Essai 2		-803	-731,3	-573	416,6		
Essai 3		-830	-755,8	-556	403,3		

Les tracés de la courbe d'étalonnage des courants de pics anodique et cathodique en fonction de la concentration de Cu (II) sont des droites de coefficients de corrélations respectifs de 0,98 et 0,99 (Figure IV 25).

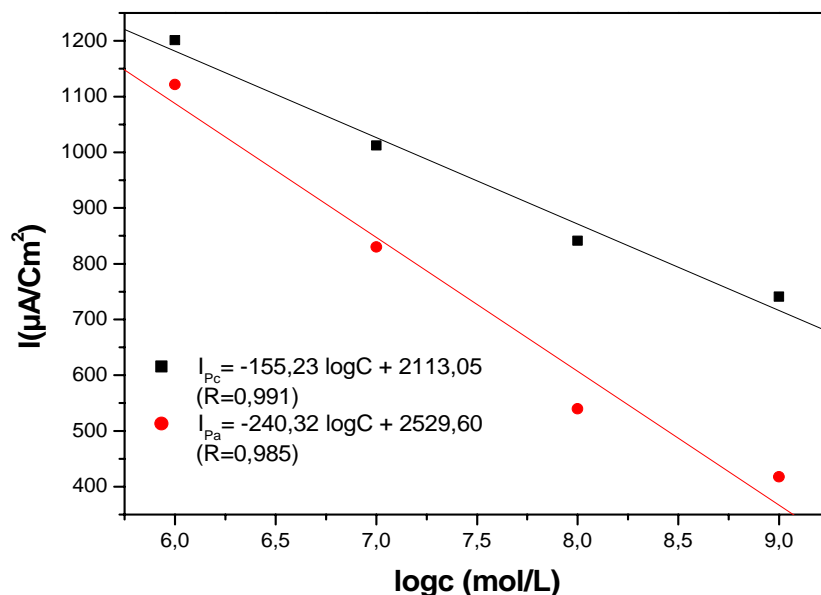


Figure IV. 25 Courbe d'étalonnage représentant les courants de pics en fonction de la concentration de Cu (II).

Solution aqueuse de 100ml contenant, $[ARS] = R [Cu(II)]$ mol/L et $R=20$; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58), $[K_2S_2O_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[Cu(II)] = 10^{-6}, 10^{-7}, 10^{-8}, 10^{-9}$ mol/L ; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV (ECS) ; Potentiel retour -900 mV (ECS) ; Vitesse de balayage 70 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

L'intérêt d'une courbe d'étalonnage est la détermination de la concentration (dosage) des ions Cu (II) lors d'une analyse d'échantillons réels.

Dans le prochain chapitre, nous utiliserons cette courbe d'étalonnage pour le dosage de Cu (II) dans deux échantillons réels dans cette gamme de concentration.

Partie B : Étude des ions interférant avec Cu (II)**IV-14. Étude de l'interférence d'ions dans l'électroréduction du Cu (II)**

L'existence des ions du cuivre dans la nature est liée aux autres ions (anions et cations) [2-15]. Nous avons choisi d'analyser quelques ions afin d'évaluer la sélectivité de cette méthode pour une solution de $10^{-7}M$ en Cu (II) en variant le rapport de la non interférence de 1 à 1000.

Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau IV 15.

Tableau IV .15 Étude des interférences des ions dans l'électroreduction du Cu (II).

Espèces (ions)	R= Rapport de la non interférence /(mol _{ion} /mol _{Cu (II)})
Na ⁺ ; Mg ²⁺ ; NO ₃ ⁻ ; Cl ⁻ ; SO ₄ ²⁻ .	1000
Fe ⁺²	100
Ni ⁺²	5
Co ⁺²	1

IV-14.1. Étude de l'interférence des anions dans l'électroréduction de Cu (II)

Le choix des anions tels que les chlorures, les sulfates et les nitrates a été déterminé par rapport à leur existence intrinsèque dans différentes matrices (eaux, sols, aliments etc.).

Le rapport molaire R a été varié de 1 à 1000 pour les anions choisis, les figures IV.26 à IV.28 attestent que ces anions n'interfèrent pas dans l'électroreduction de Cu (II) pour un rapport de concentrations R= 1000; au delà ces ions peuvent être source d'interférence.

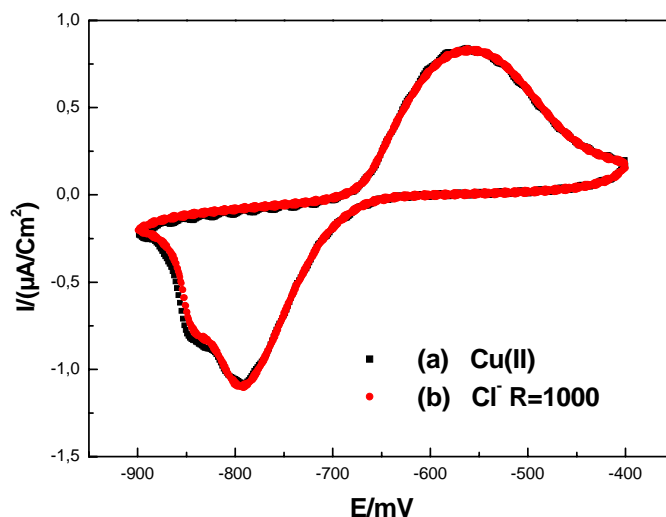


Figure IV. 26 Etude d'interférence des ions Cl^- avec Cu(II) .

Solution aqueuse de 100 mL contenant : (a) $[\text{ARS}] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58), $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-7}$ mol/L ; (b) Mêmes conditions dans (a) + $[\text{Cl}^-] = R[\text{Cu(II)}]$ avec $R=1000$; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV (ECS) ; Potentiel retour -900 mV (ECS) ; Vitesse de balayage 70 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

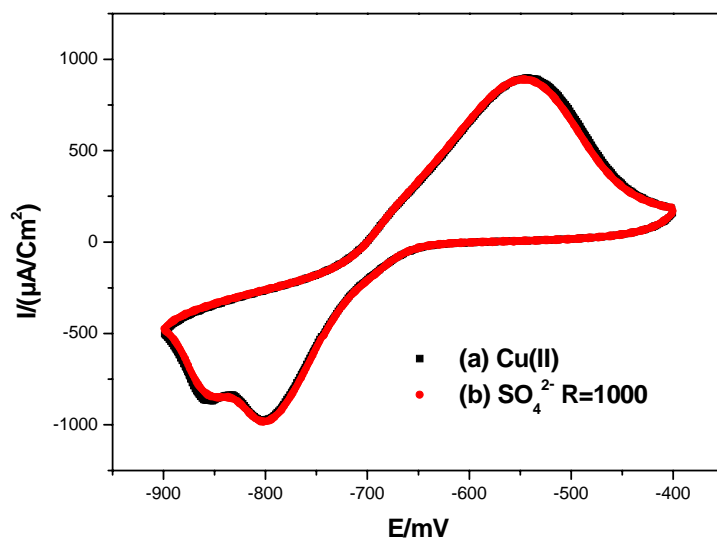


Figure IV. 27 Etude d'interférence des ions SO_4^{2-} avec Cu(II) .

Solution aqueuse de 100 mL contenant : (a) $[\text{ARS}] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58), $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-7}$ mol/L ; (b) Mêmes conditions dans (a) + $[\text{SO}_4^{2-}] = R[\text{Cu(II)}]$ avec $R=1000$; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV (ECS) ; Potentiel retour -900 mV (ECS) ; Vitesse de balayage 70 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

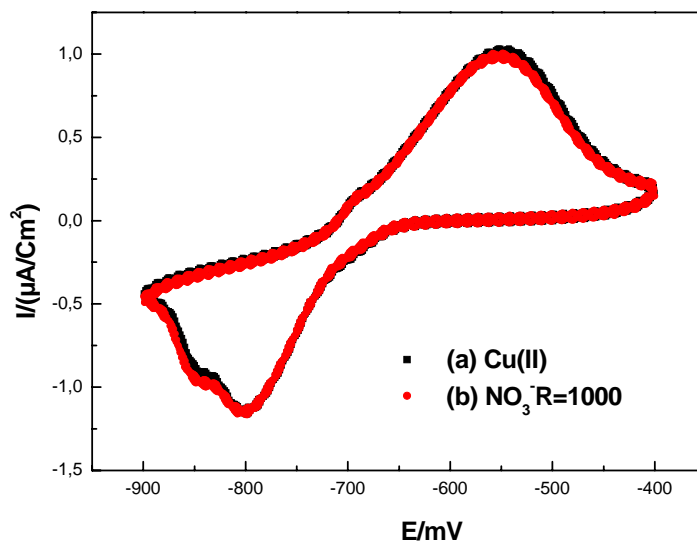


Figure IV. 28 Etude d'interférence des ions NO_3^- avec Cu (II).

Solution aqueuse de 100 mL contenant : (a) $[\text{ARS}] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L ; Tampon B.R. 0.2 mol/L (pH=4.58), $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-7}$ mol/L ; (b) Même conditions dans (a) + $[\text{NO}_3^-] = R[\text{Cu(II)}]$ avec $R=1000$; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV (ECS) ; Potentiel retour -900 mV (ECS) ; Vitesse de balayage 70 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

IV-14.2. Étude d'interférence des cations dans l'électroréduction du Cu (II)

Sur une large gamme de cations pouvant interférer dans l'électroréduction de Cu (II), nous avons choisi d'étudier les cations bivalents tels que Fe^{2+} , Mg^{2+} et Co^{2+} ainsi que les cations monovalents tels que Na^+ et Ni^+ .

Le rapport de la non interférence R représenté par les figures IV. 29 à IV. 33 varie de 1 à 1000 pour l'ensemble des cations choisis. Les cations étudiés peuvent présenter une interférence au delà de leurs rapports R respectifs.

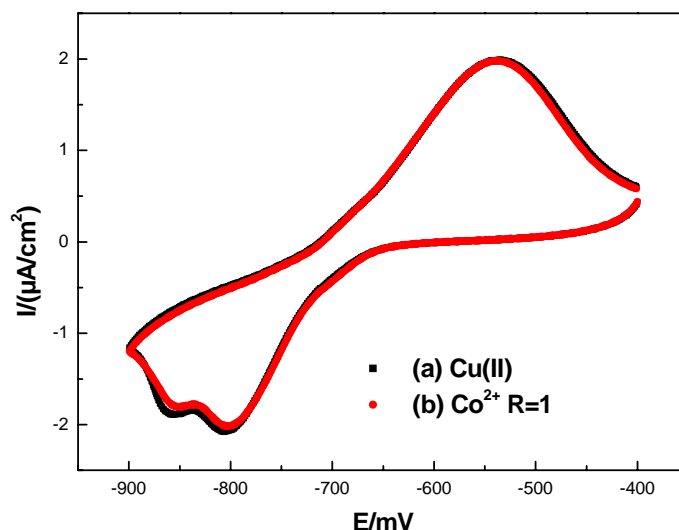


Figure IV. 29 Etude d'interférence des ions Co^{2+} avec Cu(II) .

Solution aqueuse de 100 mL contenant : (a) $[\text{ARS}] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58), $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-7}$ mol/L ; (b) Même conditions dans (a) + $[\text{Co}^{2+}] = R[\text{Cu(II)}]$ avec $R=1$; Potentiel d'accumulation -500 m V (ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 m V (ECS) ; Potentiel retour -900 m V (ECS) ; Vitesse de balayage 70 m V/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

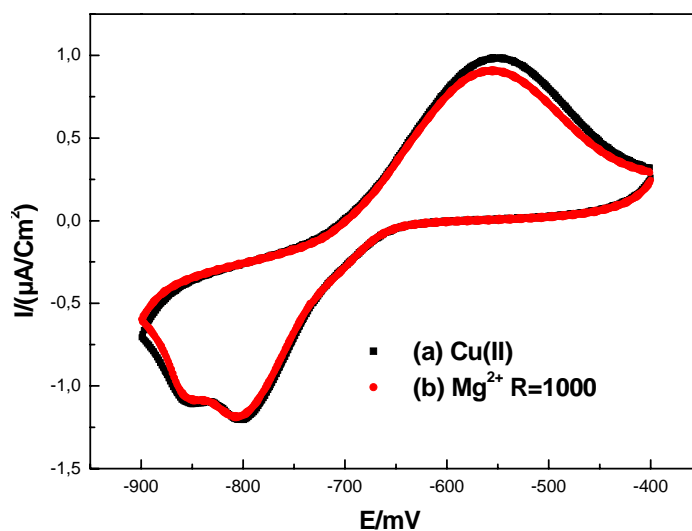


Figure IV. 30 Etude d'interférence des ions Mg^{2+} avec Cu(II) .

Solution aqueuse de 100 mL contenant : (a) $[\text{ARS}] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58), $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-7}$ mol/L ; (b) Même conditions dans (a) + $[\text{Mg}^{2+}] = R[\text{Cu(II)}]$ avec $R=1000$; Potentiel d'accumulation -500 m V (ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 m V (ECS) ; Potentiel retour -900 m V (ECS) ; Vitesse de balayage 70 m V/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

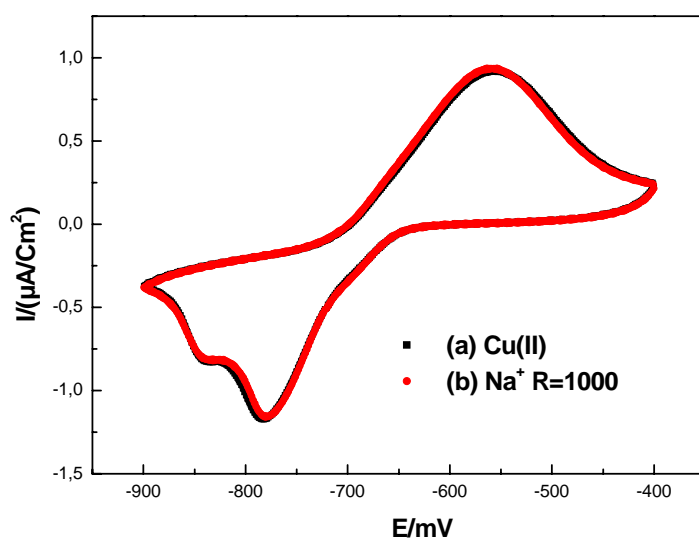


Figure IV. 31 Etude d'interférence des ions Na^+ avec Cu(II) .

Solution aqueuse de 100 mL contenant : (a) $[\text{ARS}] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58), $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-7}$ mol/L ; (b) Mêmes conditions dans (a) + $[\text{Na}^+] = R[\text{Cu(II)}]$ avec $R=1000$; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV (ECS) ; Potentiel retour -900 mV (ECS) ; Vitesse de balayage 70 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

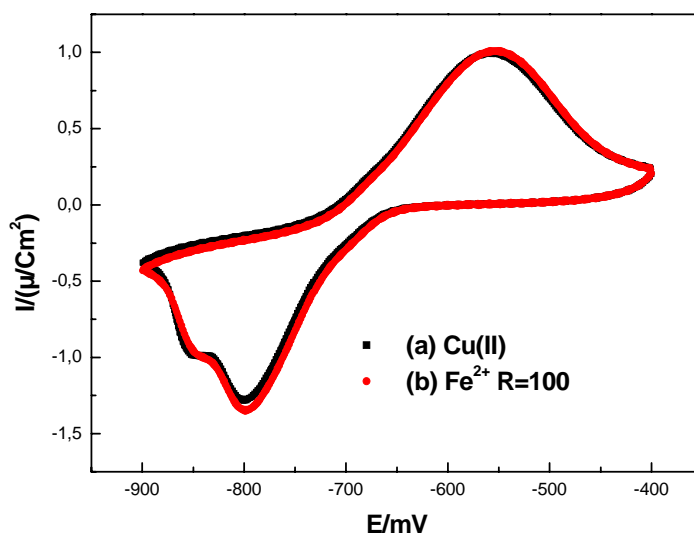


Figure IV. 32 Etude d'interférence des ions Fe^{2+} avec Cu(II) .

Solution aqueuse de 100 mL contenant : (a) $[\text{ARS}] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58), $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-7}$ mol/L ; (b) Mêmes conditions dans (a) + $[\text{Fe}^{2+}] = R[\text{Cu(II)}]$ avec $R=100$; Potentiel d'accumulation -500 mV (ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV (ECS) ; Potentiel retour -900 mV (ECS) ; Vitesse de balayage 70 mV/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads^{-1} .

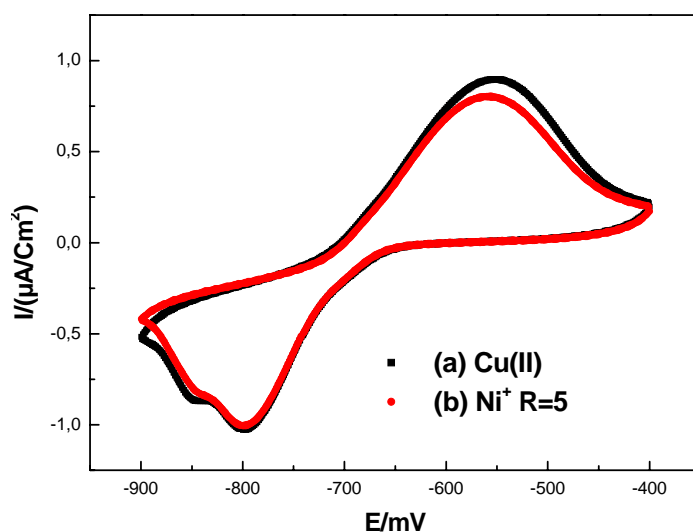


Figure IV. 33 Etude d'interférence des ions Ni^+ avec Cu(II) .

Solution aqueuse de 100 mL contenant : (a) $[\text{ARS}] = 2 \times 10^{-6}$ mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58), $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-3}$ mol/L ; $[\text{Cu(II)}] = 10^{-7}$ mol/L ; (b) Même conditions dans (a) + $[\text{Ni}^+] = R[\text{Cu(II)}]$ avec $R=5$; Potentiel d'accumulation -500 m V (ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 m V (ECS) ; Potentiel retour -900 m V (ECS) ; Vitesse de balayage 70 m V/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads⁻¹.

En conclusion, l'optimisation des paramètres de la méthode d'étude en question a donné des résultats jugés satisfaisants comparativement à l'étude faite sur l'interférence des ions sur l'électroréduction de Cu(II) .

Dans le chapitre application, nous analyserons par cette méthode deux échantillons réels à savoir l'eau de robinet et l'eau minérale. Les résultats de l'analyse seront comparés à ceux donnés par l'analyse de spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).

Chapitre V

Applications

V Introduction

Dans ce présent chapitre nous exposerons les résultats de l'analyse des échantillons d'eau de robinet et d'eau minérale par deux méthodes, la méthode électrochimique et la méthode spectrophotométrique.

V-1. Méthode électrochimique

Cette méthode d'analyse a été testée sur deux échantillons réels, à savoir l'eau de robinet du laboratoire et l'eau minérale. Les résultats pour trois essais sont regroupés dans le tableau V.11.

Tableau V.11 Résultats de l'analyse par la méthode électrochimique.

Échantillons	Potentiel de pic de réduction /mV	Potentiel de pic d'oxydation /mV	Courant de pic de réduction / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Courant de pic d'oxydation / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I_{pr} moyen / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	I_{po} moyen / ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Eau de robinet	-787	-556	-870,2	786,8	-848,3	725,6
	-787	-562	-839,6	681,6		
	-774	-565	-835,3	708,5		
Eau minérale	-793	-554	-913,7	719,7	-1008,0	787,3
	-790	-573	-971,3	802,4		
	-780	-564	-1139,0	840,0		

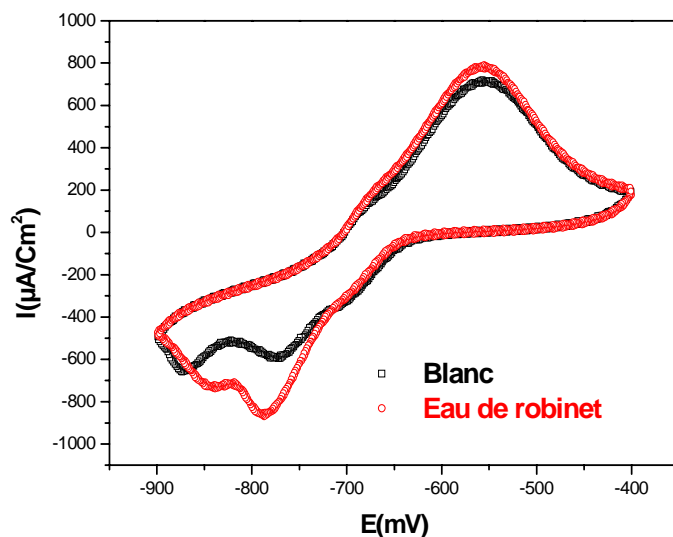


Figure V. 23. Voltammogrammes des analyses par CAdSV d'un échantillon d'eau de robinet. Solution aqueuse de 100mL contenant, [ARS] = 2×10^{-6} mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; [K₂S₂O₈] = 10^{-1} mol/L ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Temps de modification 180 ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV (ECS) ; Potentiel retour -900 mV(ECS) ; Vitesse de balayage 70m V/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads⁻¹.

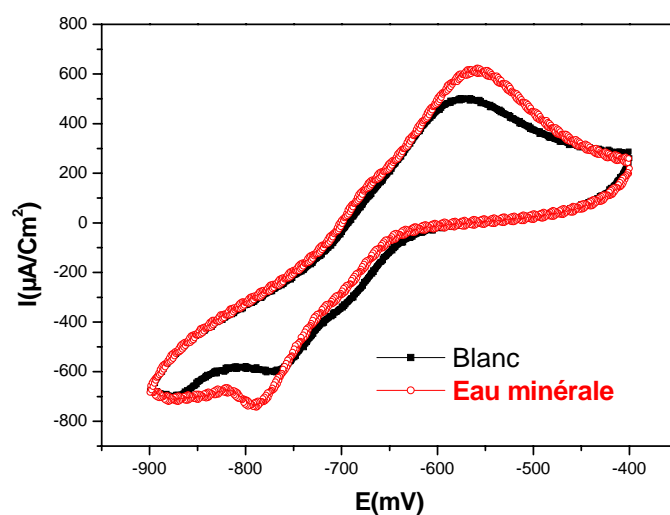


Figure V. 24. Voltammogrammes des analyses par CAdSV d'un échantillon d'eau minérale. Solution aqueuse de 100 mL contenant, [ARS] = 2×10^{-6} mol/L ; Tampon B.R 0.2 mol/L (pH=4.58) ; [K₂S₂O₈] = 10^{-1} mol/L ; Potentiel d'accumulation -500 mV(ECS) ; Temps de modification 180s ; Temps de complexation 60s ; Potentiel initial -400 mV (ECS) ; Potentiel retour -900V(ECS) ; Vitesse de balayage 70m V/s ; Vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant d'étain 2000 rads⁻¹.

A partir de la courbe d'étalonnage (Figure IV. 26), nous pouvons déterminer la concentration de Cu (II) présente dans ces deux échantillons.

V- 2. Méthode spectrophotométrique

Ces mêmes échantillons ont été analysés avec une méthode spectrophotométrique (SAA) en vue de faire une comparaison des deux méthodes et par conséquent voir la fiabilité de la méthode électrochimique (CAdSV) mise au point. (Tableau V.12.)

Tableau V.12 Étude comparative d'une méthode électrochimique et une méthode spectrophotométrique

Échantillons	Méthode d'analyse	
	CAdSV	SAA
Eau de robinet	$3,10 \times 10^{-7}$ mol/L 0,02 ppm	$5,82 \times 10^{-7}$ mol/L 0,03 ppm
Eau minérale	$6,60 \times 10^{-8}$ mol/L 0,004 ppm	$7,86 \times 10^{-8}$ mol/L 0,005 ppm

Les résultats obtenus par la méthode électrochimique étudiée sont en accord avec ceux obtenus par la méthode spectrophotométrique (SAA) (du même ordre de grandeur).

Ce résultat confirme la fiabilité de la méthode pour cet ordre de concentration (ppm).

Conclusions

Conclusions

Conclusions

La mise au point d'une méthode d'analyse électrochimique pour l'électroréduction de Cu (II) sur une électrode d'étain chimiquement modifiée était le premier objectif de ce travail. Le choix de la méthode (CAAdSV), l'optimisation de ces paramètres a suivi les étapes suivantes :

1. Le choix du système Cu-ARS, a été déterminé par rapport à l'étape de préconcentration qui est l'étape la plus importante dans la méthode utilisée. Les deux paramètres importants de cette étape à savoir la modification chimique et la complexation ont été optimisés, le temps optimum de modification et de complexation a été déterminé, la sélection de l'agent modificateur (ARS) a été réussie vu la comparaison des résultats obtenus avec et sans modificateur chimique. La méthode de préconcentration a été réalisée en circuit fermé et en circuit ouvert, les courants de pics (cathodiques et anodiques) sont meilleurs en circuit ouvert qu'en circuit fermé, ce résultat convient mieux pour ce type d'électrode c'est-à-dire ECM. Quant à l'accumulation, le Cu (II) a été réduit (adsorbé sous forme de Cu (I)-ARS et Cu) sur la surface de l'électrode, le potentiel et temps d'accumulation ont été eux aussi optimisés par chronoampérométrie.
2. La seconde étape importante pour ce type de méthode, est l'étape de détermination c'est-à-dire la redissolution anodique qui consiste à réoxydeler le Cu (II) réduit sur la surface de l'électrode, pour cette étape les paramètres qui influencent la quantification de Cu (II), comme le pH, la concentration du catalyseur, la vitesse de balayage, la vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant ont été étudiés et optimisés, les résultats obtenus sont satisfaisants.

Les phénomènes électrochimiques (la diffusion et l'adsorption) qui se produisent à l'interface ont été démontrés par la vérification de la validité des équations de Levich, Koutechy-Levich pour la diffusion, pour l'adsorption, la linéarité de la courbe (I_p en fonction de v) prouve que la réduction du cuivre (II) se fait par adsorption sur la surface de l'électrode.

Conclusions

L'irréversibilité du système a été démontré par la vérification de ces grandeurs ($I_{pc}/I_{pa} > 1$, $\Delta E_p > 80$ mV) appuyé par la forme des voltammogrammes cycliques obtenus tout au long de cette étude.

Un autre aspect de ce travail a été l'étude de la limite de détection de Cu (II) par cette méthode ainsi optimisée, la détection de Cu (II) à 10^{-9} mol/L est un résultat satisfaisant.

3. La sélectivité, la fiabilité de la méthode, la première a été étudiée par rapport à la détermination du rapport de la non interférence des ions (cations et anions) choisis selon leurs existences liées à celle de l'ion Cu (II) dans n'importe quel type de matrice (eau, sol, aliment, etc...). Les résultats obtenus sont en accord avec ceux cités dans les articles.

La seconde c'est-à-dire la fiabilité a été donnée par l'étude comparative de deux méthodes, l'une électrochimique (CAAdSV) et l'autre spectrophotométrique (SAA), appliquée dans l'analyse de deux échantillons réels (eau de robinet et eau minérale). Les résultats donnés par les deux méthodes sont en parfaite coïncidence.

Nous pouvons dire que les résultats obtenus sont encourageants pour la poursuite et le développement de ce travail.

Références Bibliographiques

Référence

References bibliographiques

- [1].WHO Technical Report Evaluation of certain food additives and contaminants, WHO, Geneva, (1982), No.683.
- [2].E.Shams, A.Babaei, M.Soltaninezhad *Analytica Chimica Acta* 501(2004) 119-124.
- [3]. These de Magister, « Contribution aux méthodes électrochimiques sur électrode à disque tournant » université de Blida (2007)
- [4].R. F. Lane et A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1401-1410.
- [5].R.A.Durst, A.L.Bäumer, R.W.Murray, R.P.Buck,et C.P.Andrieux, *Pure & Appl. Chem.* (1997) Vol.69,N°.6,pp.1317-1323.
- [6]. W. Kutner, J. Wang, M. L'Her et R.P.Buck. *Pure & Appl. Chem.* (1998) Vol.70,N°.6,pp.1301-1318.
- [7]. J. L. Anderson, L. A. Coury, Jr. et J. Leddy, *Anal. Chem.* , 70 (1998) 519-89.
- [8]. J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation, and Applications.* (1985).
- [9]. R. N. Adams, *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1576.
- [10]. R. G. Nuzzo et D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4481-3.
- [11]. J. Wang et T. Martinez, *Anal. Chim. Acta*, 207 (1988) 95-102.
- [12]. A. Walcarius, *Anal. Chim. Acta*, 384 (1999) 1-16.
- [13]. P. K. Ghosh et A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5691-3.
- [14]. T. Wielgos et A. Fitch, *Electroanalysis*, 2 (1990) 449-54.
- [15]. Z. Navratilova et P. Kula, *Electroanalysis*, 15 (2003) 837-46.
- [16]. N. Oyama et F. C. Anson, *J.Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 640-7.
- [17]. J. Wang, Z. Taha et N. Naser, *Talanta*, 38 (1991) 81-8.
- [18]. D. W. Arrigan, *Analyst*, 119 (1994): 1953-66.
- [19]. F. Quentel, C.Elleouet, Madec, *Electroanalysis* 6(1994): 683
- [20]. I.Culjak, M.Mlakar, M.Branica, *Anal Chim Acta* 297(1994):427-435.
- [21]. L.Jin, N.J.Gogan, *Anal Chim Acta* 412(2000): 77- 88.
- [22]. ST.Giroussi, AN.Voulgaropoulos, A.Ayiannidis *Fresen J Anal Chem* 357(1997):429-432.
- [23]. Ch.Yarnitzky, R.Schreiber-Stanger, *J Electroanal Chem* 214(1986):65-78
- [24]. J.Zhang, F.C.Anon, *J Electroanal Chem* 348(1993):81.

Référence

- [25]. A.L.B. Marques, E.P. Marques, W.Li.J.Zhang, *Electrochim Acta* (**2004**): 49,879.
- [26]. A.L.B. Marques, E.P. Marques, V.L.N.Dias, E.N.Fernandes, J.Zhang, *J. Power Sources* (**2005**)
- [27]. R.Eliane de Sousa, Edmar P. Marques, Elizabeth N. Fernandes, JiuJun Zhang, Aldaléa L. B. Marques, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 17, No. 1, 177-183, (**2006**)
- [28]. E. Victor, Mouchrek Filho, A. L. B. Marques, J. J. Zhang, G. O. Chierice *Chem. Eng. Data*, 51 (5), 1530 -1535, (**2006**).
- [29]. J. Ghasemi, S. Lotfei, M. Safacian, A. Niazi, M. Mazloun Ardakani, M. Noroozi. *J. Chem and Engineer Data*, p 5.6, (**2006**)
- [30]. Ning, Liu, Jun-Feng Song , *Anal Bioanal Chem* (**2005**) 383: 358 -364.
- [31]. C. Renata B. Cordeiro, L. Aldaléa Brandes Marques, E. P. Marques, S. William Cardoso1 and J. Zhang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1(**2006**)343-353.
- [32]. J. E. Shams, short communication , *Electroanalysis* (**2001**), 13, No.13
- [33]. H. E. Zittel, T. Al. Florence, *Ibid.* (**1967**), 39, 320
- [34]. E. Shams. *Anal. lett.* (**2000**), vol. 33, n°3, pp. 465-478 ref(27).
- [35]. Y. Fovet; J.-Y. Gal *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Séries IIC Chemistry*, Volume 3, Number 5, (**1 May 2000**), pp. 379-385(7)
- [36]. A.J.BARD, L. R. FAULKNER, *Electrochimie, Principes, méthodes et application*. Paris (**1983**).
- [37]. S. Kishioka, A. Yamada, *J. Electroanal Chem* (**2005**). 578-71-77.
- [38]. H.Cheng, K .Scott, *Electrochimica Acta* (**2006**), 51 3429-3433.
- [39]. J.P.Lorimer, B.Pollet, S.S.Phull, *Electrochimica Acta*, (**1996**), Vol.41, No.17, pp.2737- 2741,
- [40]. K.ES-Salah, M.Keddam, K.Rahmouni, A.Shriri, H.Takenouti; *Electrochimica Acta*, (**2004**), Vol 49, pp 2771-2778.
- [41]. V.Carron (**2000**). Thèse de doctorat de l'Université de GRENOBLE I. Electrochimie,
- [42]. H.Cheng, K .Scott *Electrochimica Acta* (**2006**), 51- 3429-3433.
- [43]. A.I. Bhatt, A.Robert, W.Dryfe *J. Electroanal Chem* (**2005**), 584 131-140.
- [44]. C.A.Borgo, R.T.Ferrari, C.M.M.Costa, L. M.S.Colpini, M.L.Baesso, A.C.Bento, *Analytica Chimica Acta* (**1999**), 385 103-109.
- [45]. V. L.N.Dias, Elizabeth N. *J. power Sources* (**2005**), 142 10-17.

Référence

- [46]. A.Ayad, Y.Naimi. *Journal of Power Sources* (2004). 130 50-55.
- [47]. Thèse (2002) école nationale supérieure des mines de saint-etienne N^od'ordre : 289 CD octobre 2002.
- [48]. Z.M.Jarzebski, J.P.Marton , *J.Electrochem.soc*(1976), 123,199.
- [49]. D.Landot (1993), corrosion et chimie de surface des métaux.
- [50]. N. Tiwangye, *Symposium in Analytical Chem*, (1995). Uganda.
- [51]. A.M. Mota, M.M. Correia Dos Santos, Edited by A. Tessier and D.R. Turner. New York, John Wiley and Sons. (1995). 205-258.
- [52]. M. Corralès (1987).Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. 199 pp.
- [53]. M-B. Lara-Cazenave (1994). Thèse de Université de Pau et des Pays de l'Adour.p150.
- [54]. M.J.Rodriguez-Presa, J.A. Catoggio, D. Posadas, R.I. Tucceri. *Environ. Technol.* (1998). 19:45-54.
- [55]. T.U. Aualiitia, W.F. Pickering. *Water Res.* (1986). 20:1397-1406.
- [56]. T.A. Neubecker, H.E. Allen. *Water Res.* (1983). 17:1-14.
- [57]. C. Birraux, J-Cl. Landry, W. Haerdi. *Anal. Chim. Acta* (1977). 90:51-59.
- [58]. W.T. Bresnahan, C.L. Crant, J.H. Weber. *Anal. Chem.* (1978). 50:1675-1679.
- [59]. T.M. Florence, G.E. Batley. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* (1980). 9:219-296.
- [60]. T.M. Florence. *Talanta* (1982). 29:345-364.
- [61]. D.P.H. Laxen, R.M. Harrison. *Sci. Total Environ.* (1981). 19:59-82.
- [62]. J. Wang (1985). *Stripping analysis – Principles, instrumentation and application*. VCH Publishers Inc.
- [63]. J. Heyrovsky (1966). *Principles of polarographic*. Academic Press, New York and London.
- [64]. K. C. Honeychurch, D. M. Hawkins, J. P. Hart et D. C. Cowell. *Talanta* (2002). 57-565-574.
- [65]. M. A. Baldo, C. Bragato, G. A. Mazzocchin, S. Daniele. *Electrochim. Acta* (1998). 43- 3413-3422.
- [66]. A. Mylonakis, A. Economou, P. R. Fielden, N. J. Goddard et A. Voulgaropoulos. *Electroanalysis* (2004). 16- 524-531.
- [67]. J. Wang, N. Foster, S. Armalis, D. Larson, A. Zirino, K. Olsen. *Anal. Chim.Acta* (1995). 310- 223-31.

Référence

- [68]. M. A. Nolan et S. P. Kounaves. *Anal. Chem* (1999), 71- 3567-73.
- [69]. J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, P. A. M. Farias et B. Ogorevc. *Anal. Chem*(2000). 72- 3218-22.
- [70]. Y.-C. Tsai, B. A. Coles, K. Holt, J. S. Foord, F. Marken et R. G. Compton. *Electroanalysis*, (2001). 13-831-35.
- [71]. I. Palchetti, A. Cagnini, M. Mascini et A. P. F. Turner. *Microchim. Acta*, (1999). 131- 65-73.
- [72]. J. Buffle an analytical (1988). approach . Ellis Hordwood, Chichester.
- [73]. G. Arnold fogg, J. Wang. Technical Report, *Pure Appl. Chem.* (1999), Vol. 71, No. 5, pp. 891±897,
- [74]. S. Ching, R. Dudek, E. Tabet. *J. Chem Educ*, (1994),71- (7), 602.
- [75]. B. Trémillon, *Electrochimie Analytique et réactions en solution*, Tome 2 -Réactions et méthodes électrochimiques, éd. Masson (Paris), (1993).
- [76]. A. Bobrowski, J. Zarebski. *Review Electroanalysis* (2000). 12.No 15.
- [77].K. Wiesner, *J. Electrochem.* (1943). 49.164
- [78]. I.M. Kolthoff, E.P. Parry .*J.Am.Chem.Soc* (1951), 73.3718.
- [79]. Z.Popisil. *Chem. Listy* (1953) 47.33. Collection Czechoslovenske. Chem. Commmunication. 1953.18.337
- [80]. J.Heyrovsky, J.Kuta (1962). *Principles of polarographiy*, Academy of Czechoslovenske Ved, Prague
- [81]. A.Ensafi, T.Khayamian, A.Benvidi, *Anal.Chim.Acta*, (2006),567(1-2),225-232.