

**DETERMINATION DE CERTAINS METAUX LOURDS
Zn, Cd, Pb et Cu DANS L'EAU DE MER PAR
REDISSOLUTION ANODIQUE IMPULSIONNELLE**

F. BAZINE, M. DACHRAOUI et H. LATROUS
Laboratoire de Chimie Analytique
Faculté des Sciences de Tunis - Tunisie

RESUME : Le zinc, le cadmium, le plomb et le cuivre ont été déterminés dans l'eau de mer du lac sud de Tunis. La méthode analytique utilisée étant la redissolution anodique impulsionnelle, avec une électrode à goutte de mercure pendante.

INTRODUCTION :

Le rôle parfois néfaste, joué par certains métaux lourds dans le métabolisme des organismes marins et dans nombreux domaines de l'océanographie, a rendu nécessaire la connaissance de la teneur de ces éléments métalliques.

Les différentes études analytiques utilisées pour la détermination de certains métaux lourds tels que le zinc, le cadmium, le plomb et le cuivre dans l'eau de mer du lac de Tunis, nous ont orientés à retenir une méthode d'analyse électrochimique qui présente l'avantage d'être directe et sensible.

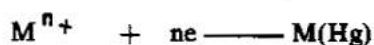
La redissolution anodique avec une électrode à goutte de mercure pendante (1), choisie comme méthode de dosage, nécessite uniquement une acidification de l'échantillon afin de libérer les cations métalliques de leurs formes complexes.

Des études analogues du milieu marin du golfe de Gabès, de la région de Sfax et du lac de Bizerte sont en cours de réalisation entre notre laboratoire et l'Institut National Scientifique et Technique d'Océanographie et de Pêche (I.N.S.T.O.P.).

TECHNIQUE DE LA REDISSOLUTION ANODIQUE :

La méthode de redissolution anodique impulsionnelle consiste :

- Dans une première étape à concentrer le corps à doser à la surface de l'électrode en effectuant une électrolyse à potentiel contrôlé, de la solution à analyser. Les cations métalliques sont réduits sous forme d'amalgames suivant la réaction électrochimique :



- Dans une seconde étape à redissoudre sélectivement les produits déposés, en faisant balayer le potentiel.

La courbe intensité potentiel $i = f(E)$ enregistrée en régime non stationnaire, croît lorsque le pied de la vague d'oxydation de l'amalgame formé, est atteint.

L'espèce électroactive n'étant pas renouvelée à la surface de la goutte de mercure, le courant décroît ensuite et la couche de diffusion sera de plus en plus épaisse.

Le pic ainsi obtenu est caractérisé par un maximum dont les coordonnées indiquent respectivement le courant (i_p) et le potentiel (E_p) du pic (Figure 1).

Pour un processus réversible : $A \rightleftharpoons ne \rightleftharpoons B$, l'équation donnant le courant faradique est :

$$i = \frac{n^2 F^2}{RT} \Delta E \cdot S \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \frac{P}{(1+P)^2} C_A$$

ΔE :: amplitude de l'impulsion

S : aire de l'électrode

D_A : coefficient de diffusion de A

C_A : concentration de A

πt : temps s'écoulant entre le début de l'impulsion et la mesure

$P : \exp \left(E - E_{1/2} + \frac{\Delta E}{2} \right) \frac{RT}{n F}$

A chaque espèce électroactive correspond un pic sur le polarogramme obtenu.

L'équation ci-dessus montre que la hauteur des pics (i_p) est proportionnelle à la concentration et à l'amplitude de l'impulsion (2) et (3).

Le potentiel de pic (E_p) est relié au potentiel de demi-vague par la relation :

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2}$$

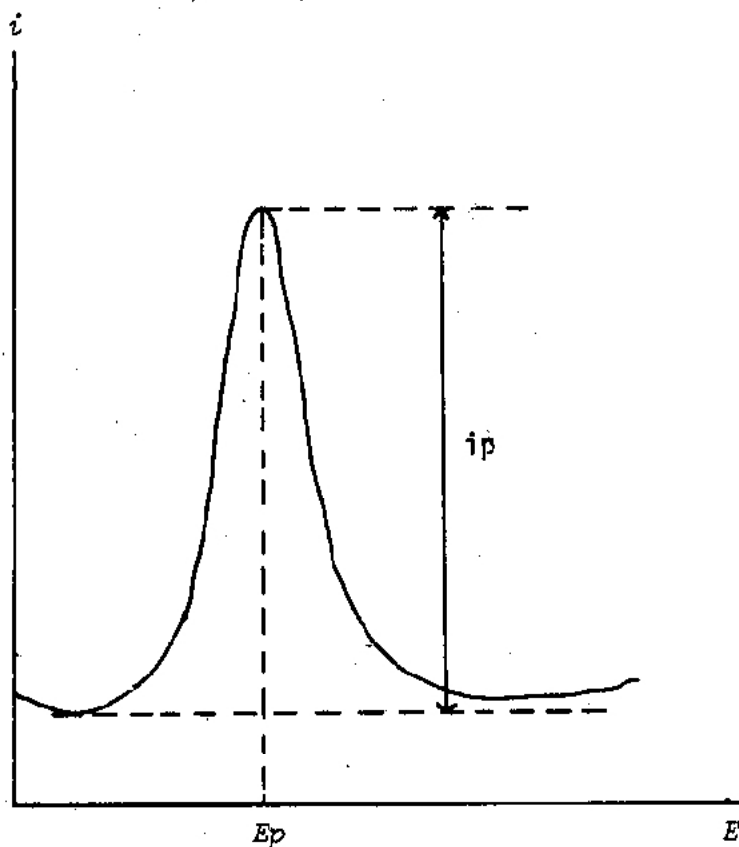


FIGURE 1 : Courbe courant-potentiel $i=f(E)$

i_p = courant de pic

E_p = potentiel de pic

TECHNIQUE EXPERIMENTALE :

Appareils et réactifs :

Le montage électrochimique comprend un voltamogramme modèle (Tacussel) type (PRG5), qui joue le rôle de potentiostat et d'organe pilote, un enregistreur du même modèle type (EPL2B) muni d'un tiroir type (TV11GD), et trois électrodes dont l'indicateur est une électrode à goutte de mercure pendante modèle (Metrohm) type (EA290/2) et dont l'électrode de référence est une électrode au calome saturé modèle (Tacussel) type C_g. L'électrode auxiliaire utilisée est une électrode de platine (Tacussel) type (Pt2).

Le dégazage de la solution à doser est fait avec de l'azote.

Les solutions étalons (1g/l) sont préparées à partir de leurs sels sous forme de chlorures (pour Zn (11)) et sous forme de nitrates (pour Pb (11) et Cu (11)). Ces sels sont des produits suprapurs (produits Merck).

L'ajustage du pH de chaque échantillon est réalisé par de l'acide chlorhydrique suprapur (produit Merck).

Le réactif de silanisation du capillaire cylindrique de l'électrode, choisi est le dichlorodiméthylsilane (DMCS) puriss (produit Fluka).

Les récipients et les électrodes de travail sont rincés par une solution HCl 1M.

Mode opératoire :

Le dépôt du métal sur la goutte de mercure est réalisé à un potentiel fixe dit potentiel de dépôt (E_d) pendant :

- 240 s avec une agitation régulière
- 60 s sans agitation, ce qui nous permet d'éliminer le problème de synchronisation des deux boutons de fonction "EXT" et de "Depart" du PRG5.

Ensuite on déclenche simultanément le dispositif assurant le balayage du potentiel et le déroulement du papier de l'enregistreur galvanométrique.

Le zinc est dosé à pH de la solution égal à 5.

Le cadmium, le plomb et le cuivre sont déterminés simultanément à pH 1 (4) et (5).

RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Notre étude analytique a porté sur l'eau de mer du lac sud de Tunis (zone polluée principalement par les rejets industriels) (figure 5).

Les 16 stations ont été prospectées au cours d'une sortie entreprise au mois de Février 1980.

Influence du pH sur les courbes courant potentiel :

Une étude de l'influence du pH de la solution sur les pics des différents éléments a indiqué que seul le pic de Zn (II) est masqué en solution suffisamment acide (pH1) par le mur de réduction des ions H^+

La figure 2 montre que la meilleure sensibilité pour le dosage de Zn (II) est acquise à un pH compris entre 4 et 6.

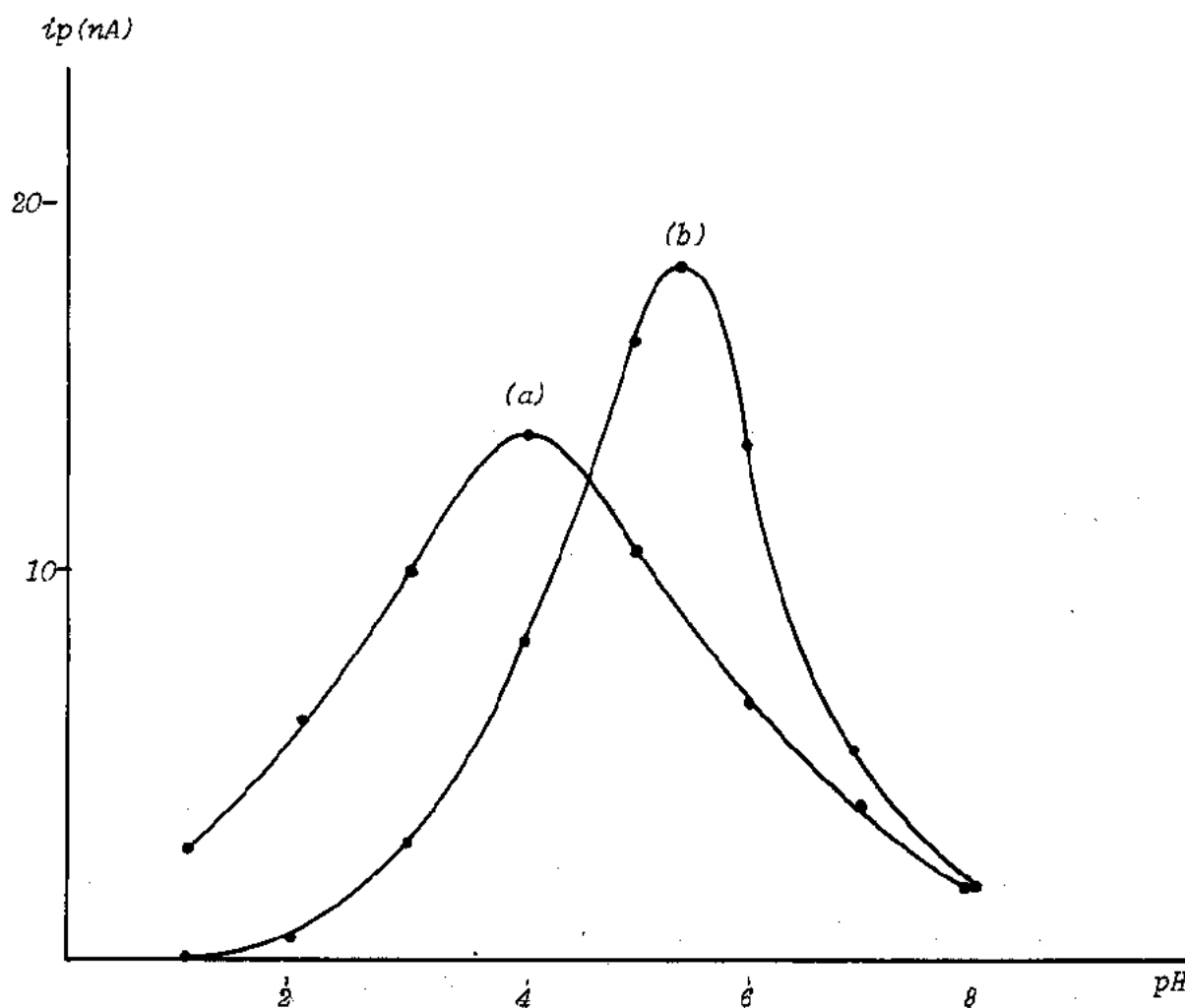


FIGURE 2 : Influence du pH de la solution sur le courant de pic (i_p) de Zn(II).

Courbe (a) : solution NaCl 2M

Courbe (b) : échantillon d'eau de mer.

Etude de la reproductibilité :

La figure 3 représente les positions des pics de Zn (II), de Cd (II) de Pb (II) et de Cu (II) dans un milieu NaCl 2M.

Afin d'évaluer la précision de nos mesures, nous avons enregistré dans les mêmes conditions opératoires plusieurs fois la même courbe courant potentiel $i = f(E)$ pour chacun des éléments à doser. Le tableau 1 montre que l'erreur ne dépasse pas 4%.

Remarque : La reproductibilité des courbes $i = f(E)$ dépend essentiellement de la surface de la goutte, de l'agitation et d'une bonne préparation de l'électrode à goutte de mercure.

Tableau (I)
Reproductibilité de la mesure du courant de Pic (ip)/nA

Mesure n°	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)
1	7,1	8,4	4,5	5,9
2	6,8	8,1	4,4	6,1
3	7,1	8,25	4,45	6
4	6,9	8,3	4,4	6
5	7	8,3	4,3	5,95
Moyenne	6,98	8,27	4,41	5,99
σ	0,130	0,109	0,074	0,074
Erreur %	4	3	4	3

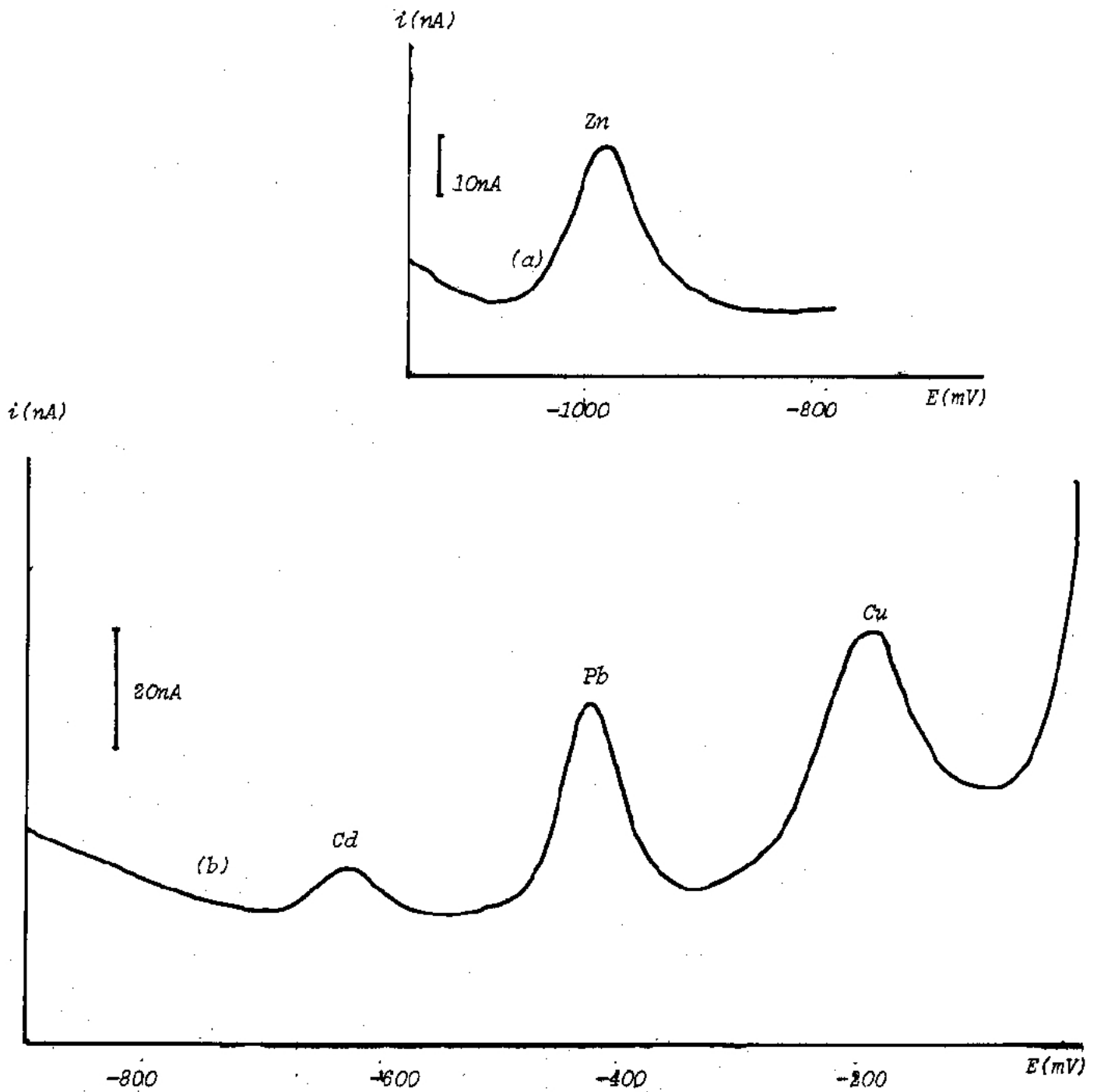


FIGURE 3: Courbes courant-potentiel $i=f(E)$. Solution NaCl 2M; pH = 5,5 (Zn) (courbe (a)) et 1 (Cd, Pb, Cu) (courbe (b)); temps de dépôt $t_d = 300s$; potentiel de dépôt $E_B = -1150mV$ (Zn) et $-900mV$ (Cd, Pb, Cu); amplitude d'impulsion : $\Delta E = 20 mV$, surface de la goutte : $S_g = 3 div.$; vitesse de balayage : $V_B = 4mVs^{-1}$; sensibilité : $s = 10 nA cm^{-1}$.

Etude de l'électrode à goutte de mercure pendante :

Les courbes courant-potentiel $i = f(E)$ enregistrées pour différentes concentrations de chacun des éléments à doser nous permet de vérifier la linéarité des courbes d'étalonnage $i_p = f(C)$.

La figure 4 représente les courbes d'étalonnage pour les différents cations Zn (II), Cd (II), Pb (II) et Cu (II).

L'électrode à goutte de mercure pendante peut être donc utilisée comme électrode indicatrice de dosage.

Détection limite :

En utilisant une solution NaCl 2M (suprapur Merck) dans de l'eau bidistillée nous avons pu détecter les concentrations suivantes : 0,25 ppb de Zn (II) ; 0,3 ppb de Cd (II) ; 1ppb de Pb (II) et 1,5 ppb de Cu (II) pour un temps de dépôt égal à 30 mn.

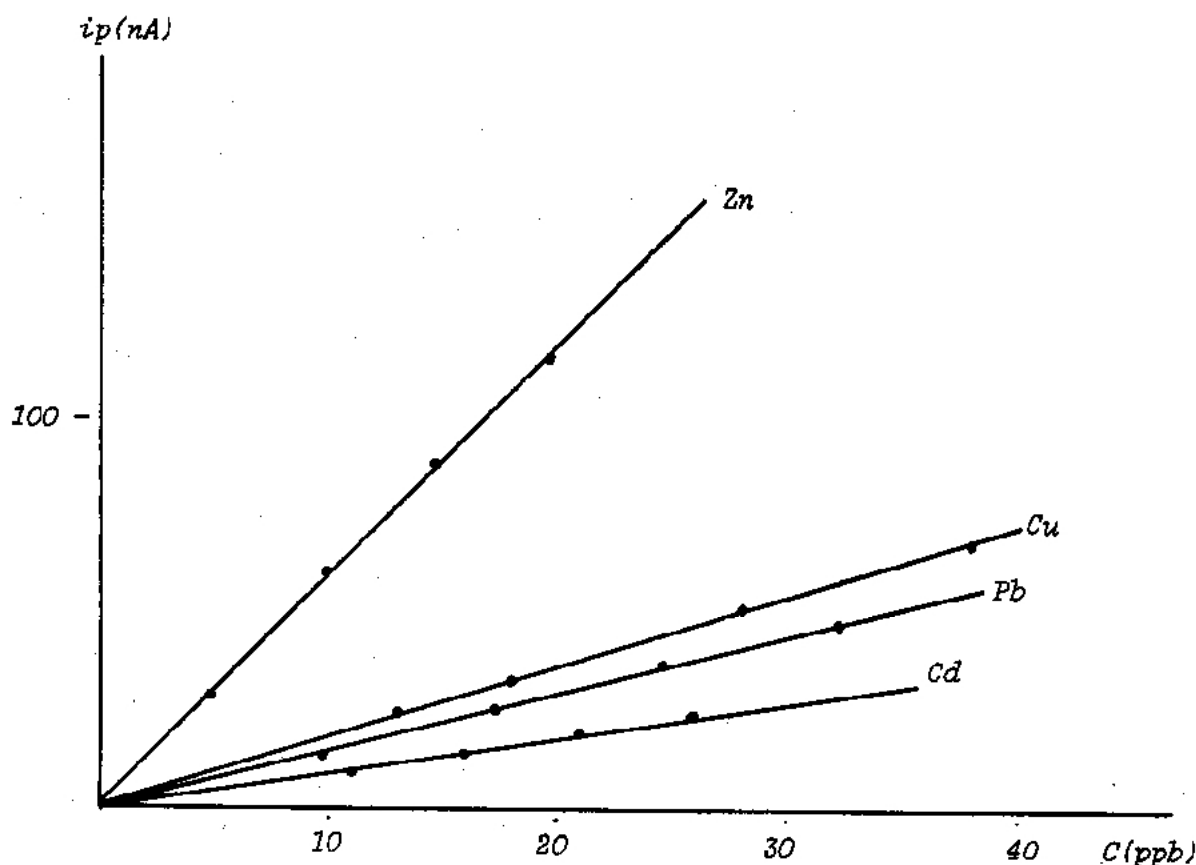


FIGURE 4 : Courbes d'étalonnage $i_p=f(C)$ d'une solution NaCl 2M; $pH = 5,5$ (Zn) et 1(Cd, Pb, Cu); $t_d = 300s$; $E_d = -1150 mV$ (Zn) et $-900 mV$ (Cd, Pb, Cu); $E = 20mV$; $S_g = 3 div$; $V_B = 4 mVs^{-1}$; $s = 10 nA cm^{-1}$.

RESULTATS ANALYTIQUES ET DISCUSSION :

La méthode de dosage suivie est la méthode des ajouts dosés.

Le tableau II regroupe les teneurs de Zn (II), de Cd (II), de Pb (II) et de Cu (II) dans l'eau de mer du lac sud de Tunis.

Nous constatons que la concentration du cadmium n'a pas dépassé la valeur de la détection limite (0,3 ppb) ; alors que les autres éléments sont présents à des teneurs beaucoup plus importantes.

La répartition du cuivre dans le lac, prise comme exemple, est représentée sur la figure 5.

Elle montre que les concentrations sont d'autant plus importantes que l'on s'approche de la côte sud-ouest située au voisinage de la zone industrielle comprenant en particulier des usines de fonderies (les fonderies réunies) d'acide et de fonte (SO.FO.ME.CA) de plomb et d'argent (P.E.N.N.A.R.O.Y.A.), etc...

Le tableau III nous permet de comparer les valeurs moyennes des concentrations déterminées dans le lac à celles données dans la littérature (6).

Les concentrations du zinc et du cadmium peuvent alors être considérées comme normales. Par contre celles du plomb et du cuivre sont 10 à 100 fois plus grandes que les teneurs habituelles des eaux de mer.

Ces taux assez élevés risquent de perturber le milieu marin et d'avoir une incidence néfaste sur la biologie des organismes marins du lac.

TABLEAU III

Elément	Teneurs normales (ppb)	Teneurs moyennes du lac(ppb)
Zn(II)	1 à 50	22
Cd(II)	0,1	0,3
Pb(II)	0,03	39
Cu(II)	0,2 à 30	135

TABLEAU II

DETERMINATION DE Zn(II), Cd(II), Pb(II) et Cu(II)
DANS L'EAU DE MER DU LAC SUD DE TUNIS

Station N°	Zn(II)/ppb	Cd(II)/ppb	Pb(II)/ppb	Cu(II)/ppb
1	45	< 0,3	72	195
2	25	-	35	145
3	47	-	47	156
4	40	-	12	54
5	27	-	13	61
6	20	-	19	190
7	10	-	76	293
8	9	-	32	136
9	18	-	20	65
10	15	-	42	253
11	13	-	26	93
12	21	-	96	212
13	13	-	29	61
14	14	-	31	80
15	17	-	50	137
16	12	-	18	22
Valeur moyenne	21,62	-	38,62	134,56
σ	12,23	-	24,36	78,30

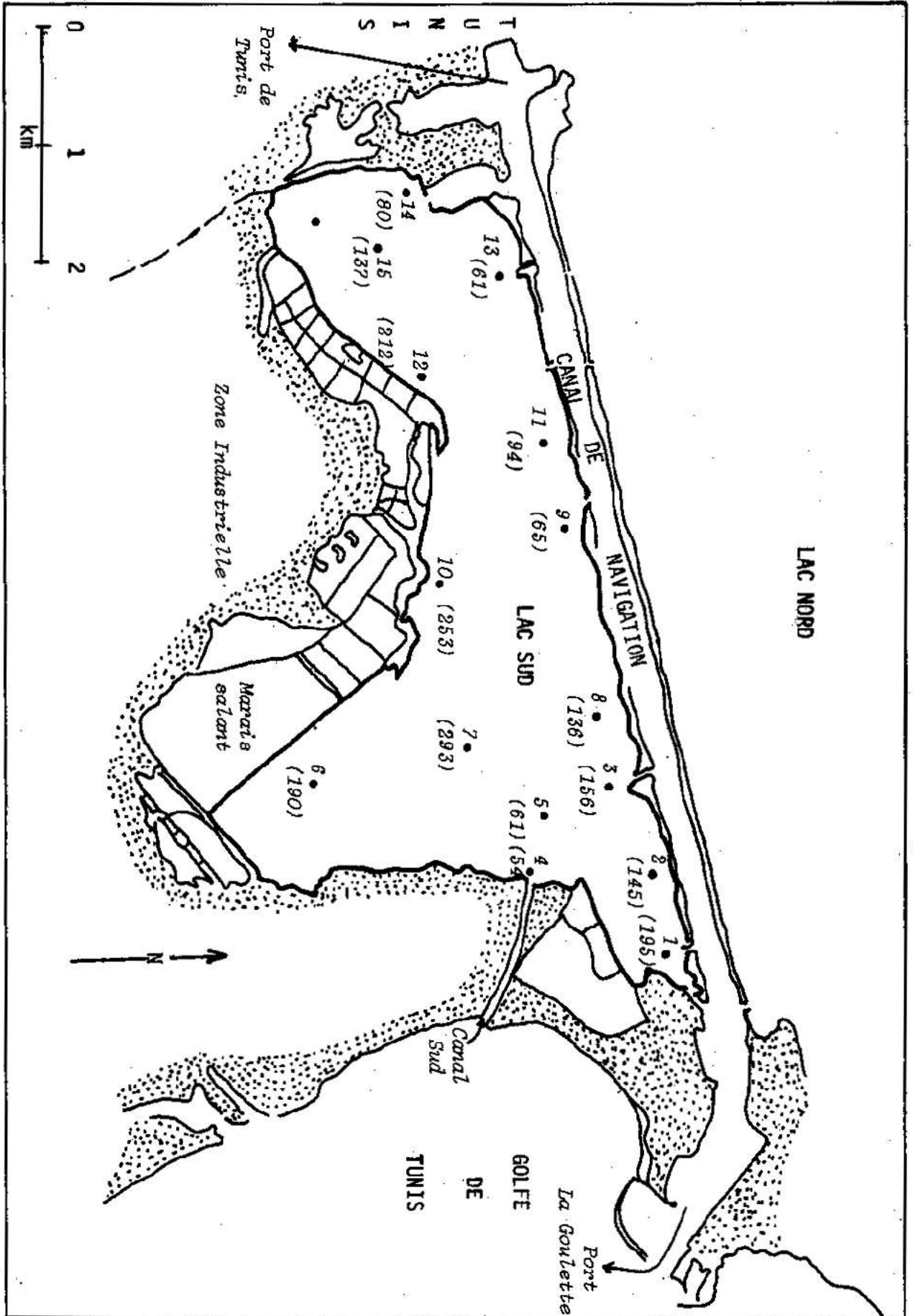


FIGURE 5 : Répartition du cuivre (ppb) dans l'eau de mer du lac sud de Tunis.

CONCLUSION :

Dans l'analyse des métaux à l'état de traces (10^{-8} M) tels que le zinc, le cadmium, le plomb et le cuivre dans l'eau de mer, la technique de redissolution anodique est caractérisée par sa rapidité, sa haute sensibilité et sa simple réalisation.

Son application pour la détermination de certains métaux lourds dans le lac sud de Tunis a mis en évidence l'existence de teneurs élevées notamment en plomb et en cuivre.

Notre travail à venir, sera consacré à l'étude d'autres zones marines, le lac de Bizerte par exemple, en utilisant la redissolution anodique avec des électrodes à film de mercure et d'autres méthodes analytiques telles que l'absorption atomique à four à graphite et la radioanalyse en vue d'améliorer la sensibilité de nos mesures.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. KEMULA et Z. KUBIK ; Advances in analytical chemistry and instrumentation (1963) vol. 2, Interscience Publishers. New York, P. 123.
- (2) L. MEITES ; Polarographic techniques (1965) 2nd ed., Wiley-inter-Sciences, New York.
- (3) K. BOLDHAM et E. PARRY, Anal. Chem. (1970) vol 42, n° 2, p. 229.
- (4) A. ZIRINO et M.L. HEALY, Limnol. Oceanogr., 16 (5) 773 - 8.
- (5) G. DUYCKAERTS et G. GILLAIN ; Essays in Memory of Anders Ringbom (1977). Pergamon Press, Oxford.
- (6) A. Ivanoff ; Introduction à l'océanographie, (1972) Tome I.