

TRAVAUX PRATIQUES ELECTRODE SPÉCIFIQUE

Léonard AYKAN
Carla DE VITO
Léa ENGLER

Première année du master Sciences Analytiques pour les Bio-Industries

Enseignants

Frederic MELIN

Youssef EL KHOURY

Quentin RAFFY

Année : 2023 - 2024

But du TP : L'objectif de ce TP est d'analyser la linéarité de la réponse de l'électrode spécifique aux ions fluorures ainsi que sa sélectivité. Ensuite, il s'agira de déterminer la concentration de ces ions fluorures dans une pâte dentifrice en utilisant la méthode des ajouts dosés.

I. Principe :

Les dosages potentiométriques consistent à étudier la variation de potentiel d'une électrode indicatrice en fonction de la concentration d'une espèce chimique. Cette méthode mesure une différence de potentiel à courant nul entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, ce qui produit un signal dans le temps. Pour réaliser un dosage potentiométrique, on utilise une électrode de travail spécifique aux ions fluorure F^- (potentiel électromotrice = $\log [F^-]$), une électrode de référence constante au calomel saturé et un potentiomètre. L'électrode de travail contient une électrode de référence interne (Ag/AgCl) immergée dans une solution de référence interne contenant l'ion spécifique F^- , séparée de la solution par une membrane de fluorure de lanthane LaF_3 dopée à l'euporium, qui est sélective des ions à doser.

Une électrode de travail réagit avec les espèces chimiques à analyser ou à étudier. Elle est placée dans une solution contenant l'analyte et est polarisée par rapport à une électrode de référence et une électrode auxiliaire. C'est sur cette électrode que se produisent les réactions électrochimiques, et les mesures du courant ou du potentiel sont effectuées pour ces réactions.

Une électrode de référence est une électrode utilisée comme point de référence pour mesurer le potentiel d'une électrode de travail dans une cellule électrochimique.

II. Méthodes :

Dans un premier temps, l'objectif est de déterminer la plage de linéarité de l'électrode spécifique aux ions fluorures F^- ainsi que la limite de détection. Pour cela, une solution tampon TISAB (Total Ionic Solution Agent Buffer) est préparée afin de maintenir la force ionique constante lors des mesures. Le pH joue un rôle crucial car l'ion hydroxyde OH^- peut interférer avec les ions fluorures. Afin d'éviter cette interférence, il est essentiel de travailler dans un milieu légèrement acide, avec un pH compris entre 5 et 7. De plus, un agent complexant IV (tel que l'aluminium) est présent dans la solution pour empêcher la complexation des fluorures et garantir qu'ils soient tous sous forme libres et détectables par l'électrode spécifique. Une gamme d'étalonnage sera réalisée en utilisant des concentrations en ions F^- de 10^{-3} à $10^{-6}M$ afin de déterminer la plage de linéarité de l'électrode.

TISAB : 58 g de NaCl sont dissous dans environ 500 ml d'eau déminéralisée. On ajoute 5 g de complexant IV et on le dissout en ajoutant goutte à goutte du $C(NaOH) = 8 \text{ mol/L}$. 57 mL d'acide acétique glacial sont ajoutés et le pH est ajusté à 5,5 avec la solution de NaOH mentionnée ci-dessus. Enfin, on complète à 1L avec de l'eau déminéralisée. Cette solution tampon permet de fixer l'activité des ions.

Pour exprimer la concentration en log et tenir compte de la dilution effectuée (10 mL de notre solution dans 30 mL de TISAB), nous devons diviser la concentration initiale par 4. Cela est dû au fait que la dilution a été réalisée en ajoutant 30 mL de TISAB à 10 mL de la solution, ce qui représente une dilution totale de 4 fois. Ne pas utiliser de la verrerie en verre car le fluorure détruit le verre à cause de sa corrosivité

III. Résultats et discussion :

➤ ***On commence par étudier le domaine de linéarité de l'électrode spécifique***

La gamme d'étalonnage est réalisée sur 6 points à partir d'une solution mère en fluor à $10^{-3} M$:

Solution mère à 10^{-3} mol/L dans une fiole de 250 mL

$$m = n \times M = C \times V \times M = 10^{-3} \times 250 \times 10^{-3} \times 41,99 = 0,010497 \text{ g} = 10,497 \text{ mg}$$

$$m_{exp} = 10,6 \text{ mg} \text{ donc } C_{exp} = 1,0097 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

[C] fille en fluor (mol/L)	10^{-6}	5×10^{-6}	10^{-5}	5×10^{-5}	10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}
Fiole (mL)	50	50	50	50	50	50	50
Vmère à prélever	50 μL	250 μL	500 μL	2.5 mL	5 mL	25 mL	/

Tableau 1 : Préparation des solutions étalons pour les gammes d'étalonnage

Toutes ces solutions sont complétées au trait de jauge par de l'acétate d'éthyl.

Voici les résultats obtenus :

concentration	$\ln [F^-]$	$\ln [F^-]/4$	$\Delta E \text{ mV}$
0,000001	-13,8155	-15,2018049	-279
0,000005	-12,2061	-13,592367	-289
0,00001	-11,5129	-12,8992198	-303
0,00005	-9,9035	-11,2897819	-342
0,0001	-9,2103	-10,5966347	-351
0,0005	-7,6009	-8,98719682	-392
0,001	-6,9078	-8,29404964	-410

Tableau 2 : Résultats obtenus pour la gamme d'étalonnage

On peut ainsi tracer la courbe d'étalonnage ΔE en fonction de $\ln [F^-] / 4$:

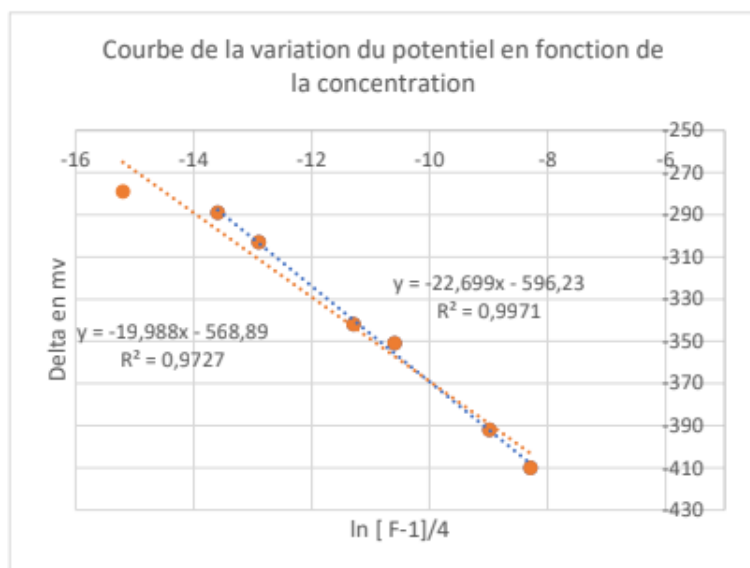


Figure 1 : Courbe d'étalonnage

D'après les droites de régression linéaire on obtient un domaine de linéarité :

$$Y = -22,666x - 596,23$$

En effet, la courbe en orange permet de montrer que le point à 0.000001 n'est pas dans le domaine de linéarité, il est donc exclu car il est hors gamme. De plus, les résultats sont négatifs parce que le potentiel mesuré par l'électrode de travail est inférieur au potentiel mesuré par l'électrode de référence.

➤ **Analyse de la solution de dentifrice**

Nous avons pesé 5 g de dentifrice ($m_{\text{réel}} = 4,9948$ g) dans un bécher de 100 mL, puis on a ajouté 5 mL d'eau distillée et 5 mL de HCl concentré de 37%. Le tout a été chauffé à 90°C pendant 5 min puis refroidi à température ambiante avant d'être dilué dans 1L.

On analyse ensuite la solution de dentifrice (10 ml solution + 30 ml TISAB) et on obtient un potentiel de -373 mV.

D'après l'équation de la droite (2) : $y = -22,666x - 596,23$

$$\text{On obtient : } x = \frac{-373 + 596,23}{-22,666} = -9,38 = e^{-9,38} = 5,35 * 10^{-5} * 100 * 4 = 2,1 * 10^{-2} M$$

Calcul des incertitudes :

$$C_{\text{ions fluorures}} = [C_{\text{ions fluorures}}] \times \sqrt{\left(\frac{\Delta_{\text{fiolle}}}{V_{\text{fiolle}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{pipette}}}{V_{\text{pipette}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{\text{balance}}}{m_{\text{balance}}}\right)^2} = 2,1 * 10^{-2} * 0,06 = 0,0013 M$$

La concentration en fluorure est donc de $2,1 \cdot 10^{-2} \pm 0,002 M$

$$m_{\text{exp}} = C_{\text{ions}} * V * M(\text{Fluor}) = 2,1 * 10^{-2} * 10 * 10^{-3} * 19 = 3,98 \text{ mg}$$

Rendements par étalonnage externe :

$$C_{\text{thé}} = 1450 \text{ ppm} = 1,45 \text{ mg pour 1 g de dentifrice}$$

$$m_{\text{thé}} = 1450 \times 10^{-3} \times 5 = 7,25 \text{ mg pour 5 g de dentifrice}$$

$$\text{Rendement} = \frac{3,98}{7,25} * 100 = 54,89 \%$$

➤ **Analyse de la solution de dentifrice par la méthode des ajouts dosés**

Pour quantifier la quantité de fluor présente dans le dentifrice, nous employons une méthode appelée « méthode des additions standards ». Cette technique est couramment utilisée lorsque l'échantillon à analyser contient divers éléments pouvant induire des effets de matrice, altérant ainsi le signal d'absorbance de l'analyte et impactant nos mesures. Cette méthode nous permet de trouver la concentration exacte des ions F^- . Pour effectuer la méthode des additions standards, 10 ml de la solution de dentifrice ont été mélangés avec 30 ml de la solution TISAB, auxquels 100 μ l d'une solution mère ont été ajoutés. Nous avons dû préparer une solution mère plus concentrée afin de pouvoir obtenir des résultats concluants, pour cela une solution mère à 0.1 M a été préparée.

Nous avons donc réalisé la méthode des ajouts dosés en ajoutant 10 fois un volume défini de 100 μ l

de la solution d'ions fluorures à 10^{-1} M à notre solution de dentifrice. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Concentration solution étalon	volume solution étalon (μ l)	ΔE mV	Exp	V/VO
0,001	0	-0,371		0
0,001	100	-0,410	4,61024	0,0025
0,001	200	-0,425	8,29853	0,005
0,001	300	-0,434	11,80778	0,0075
0,001	400	-0,440	14,93755	0,01
0,001	500	-0,446	18,89690	0,0125
0,001	600	-0,450	22,10369	0,015
0,001	700	-0,454	25,85467	0,0175
0,001	800	-0,458	30,24219	0,02
0,001	900	-0,460	32,70772	0,0225
0,001	1000	-0,463	36,78797	0,025

Tableau 3 : Résultats obtenus pour la solution de dentifrice

Détermination des axes des courbes :

$$E_0 = K - \frac{RT}{F} \times \ln(C_{\text{inconnue}}) \text{ et } E_n = K - \frac{RT}{F} \times \ln(C_{\text{inconnue}} + C_n)$$

$$E_0 - E_n = K - \frac{RT}{F} \times \ln(C_{\text{inconnue}}) - K + \frac{RT}{F} \times \ln(C_{\text{inconnue}} + C_n)$$

$$E_0 - E_n = -\frac{RT}{F} \times \ln(C_{\text{inconnue}}) + \frac{RT}{F} \times \ln(C_{\text{inconnue}} + C_n)$$

$$E_0 - E_n = -\frac{RT}{F} \times (\ln(C_{\text{inconnue}} + C_n) - \ln(C_{\text{inconnue}}))$$

$$E_0 - E_n = -\frac{RT}{F} \times \left(\ln \frac{C_{\text{inconnue}} + C_n}{C_{\text{inconnue}}}\right)$$

$$\frac{-F \times (E_0 - E_n)}{RT} = \ln \frac{C_{\text{inconnue}} + C_n}{C_{\text{inconnue}}}$$

$$\exp\left(\frac{-F \times (E_0 - E_n)}{RT}\right) = \frac{C_{\text{inconnue}} + C_n}{C_{\text{inconnue}}}$$

$$\exp\left(\frac{-F \times (E_0 - E_n)}{RT}\right) = 1 + \frac{C_n}{C_{\text{inconnue}}}$$

$$C_n = \frac{C_{\text{inconnue}} \times V}{V_0} \text{ d'où } \exp\left(\frac{-F \times (E_0 - E_n)}{RT}\right) - 1 = \frac{C_{\text{inconnue}} \times V}{V_0}$$

$$\frac{C_i}{C_{\text{inconnue}}} \times \exp\left(\frac{-F \times (E_0 - E_n)}{RT}\right) - \frac{C_i}{C_{\text{inconnue}}} = \frac{V}{V_0}$$

$$a = b = \frac{C_i}{C_{\text{inconnue}}} \text{ soit } C_i = C_{\text{inconnue}} \times a$$

Les termes a et b seront obtenues grâce à l'équation de droit sous la forme : $Y=ax+b$.

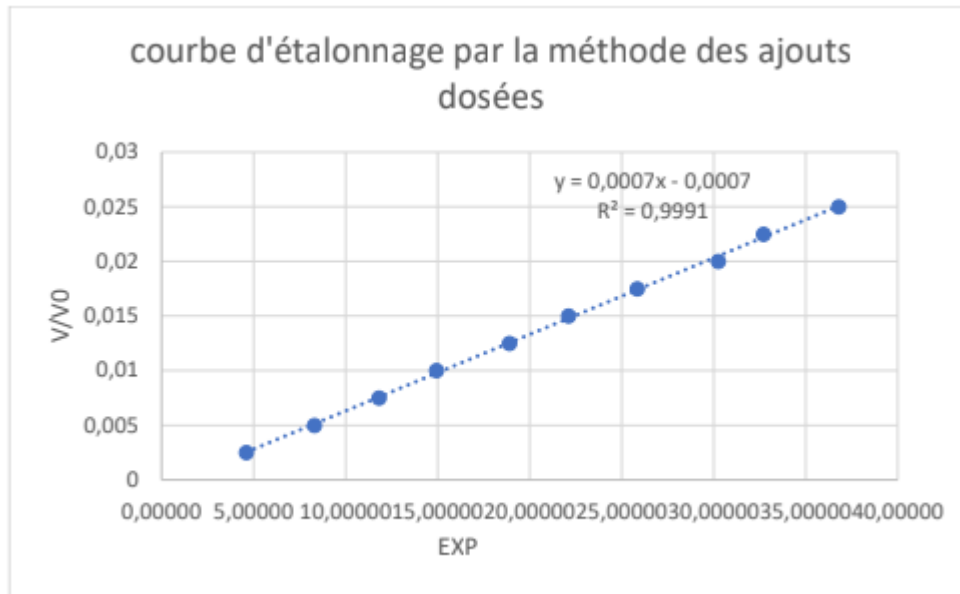


Figure 2 : Courbe d'étalonnage

Grâce à la droite d'étalonnage réalisée, nous pouvons mesurer la concentration des ions fluorures dans le dentifrice puis comparée cette valeur obtenue à celle de l'emballage.

D'après l'équation de droite :

$$C_{\text{inconnue}} = C_{\text{connue}} * a = 0.1 * 0.0007 = 7.5 * 10^{-5} * 100 * 4 = 2.8 * 10^{-2} M$$

La concentration en fluorure est donc de $2,8 \cdot 10^{-2} \pm 0,002 M$

$$m_{\text{exp}} = C_{\text{ions}} * V * M(\text{Fluor}) = 2.8 * 10^{-2} * 10 * 10^{-3} * 19 = 5.32 mg$$

Rendements par étalonnage externe :

$$C_{\text{thé}} = 1450 ppm = 1,45 mg \text{ pour } 1 g \text{ de dentifrice}$$

$$m_{\text{thé}} = 1450 \times 10^{-3} \times 5 = 7,25 mg \text{ pour } 5 g \text{ de dentifrice}$$

$$\text{Rendement} = \frac{5.32}{7.25} * 100 = 73.4 \%$$

IV. Conclusion :

Nous avons obtenu une concentration de $0.021 \pm 0.002 M$ avec la méthode d'étalonnage et $0.028 \pm 0.002 M$ avec la méthode des ajouts dosés. Ainsi, il est possible de conclure que la méthode des ajouts dosés est plus précise et fiable pour déterminer la concentration en ions fluorures que la méthode de la droite d'étalonnage. Cependant, grâce à cette technique, il est possible de quantifier la présence d'autres composants en utilisant une électrode spécifique correspondante.