

7

- Note C. E. A. n° 322 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

Section de Métallurgie
Laboratoire d'Analyses chimiques

COMMISSARIAT
A L'ENERGIE ATOMIQUE
BIBLIOTHEQUE
C. E. N. SACLAY

DOSAGE DE TRACES D'EAU OXYGENEE PAR POLAROGRAPHIE

par

A. M. FAURE et J. MALTERRE

1960

1

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

Section de Métallurgie

Laboratoire d'Analyses Chimiques

DOSAGE DE TRACES D'EAU OXYGENEE PAR POLAROGRAPHIE

par

A.M. FAURE - J. MALTERRE

DOSAGE DE TRACES D'EAU OXYGENEE PAR POLAROGRAPHIE

Le dosage de l'eau oxygénée par polarographie a été envisagé dans le cadre des contrôles de pureté de l'eau de la pile Mélusine. La méthode colorimétrique dans les conditions de fonctionnement de Mélusine à puissance maxima, avait mis en évidence des teneurs en H_2O_2 produites par radiolyse de l'eau, inférieures à 20 ppm. Le but de cette étude, a été de voir si la méthode polarographique pouvait donner satisfaction en analyse de routine à ces teneurs là et permettre une plus grande sensibilité de dosage, la colorimétrie se limitant pratiquement à 1 ppm avec une précision de 20 pour cent environ.

PRINCIPE

L'eau oxygénée est réduite à la cathode à goutte de Hg suivant l'équation :



Le domaine de la vague polarographique d'après KOLTHOFF et MILNER [3] s'étend de - 0,5 à - 1,3 V.

Dans des conditions de polarographie déterminées, la relation linéaire $I_d = KC$ entre intensité de diffusion et concentration (déduite de la relation d'Ilkovic), permet de

calculer K pour des concentrations connues, et réciproquement, connaissant la droite $I_d = Kc$, déduire une concentration inconnue.

APPAREILLAGE

Le polarographe est à inscription manuelle (du BELLAY) avec sensibilité minimum de $1,2 \cdot 10^{-9}$ A/mm.

La cellule polarographique est une cellule à double enveloppe avec circulation d'eau thermostatée au 1/10e de degré dans un appareil HOEPLER. (Schéma de la cellule en annexe).

CONDITIONS DE POLAROGRAPHIE

- Electrode à goutte de mercure

- Electrolyte de support :

GUIGUERE et JAILLET utilisent un milieu KCl; d'après eux, la concentration de l'électrolyte de support n'affecte pas sensiblement le courant limite : H_2O_2 étant trop faiblement ionisé ($K = 2,4 \cdot 10^{-12}$) pour avoir un effet appréciable sur le courant de migration. Ainsi, en multipliant par 5 la concentration de l'électrolyte de support KCl dans une solution d'eau oxygénée 0,005 N, on abaisse la valeur du courant limite de quelques μ ampères seulement, ce phénomène étant attribué à l'augmentation de viscosité, entraînant une diffusion plus lente de la substance réductible. [5]

D'après les mêmes auteurs, l'électrolyte de support aurait un autre rôle : celui d'empêcher l'oxydation du mercure à l'anode, pendant l'électrolyse. Ainsi, on peut maintenir des solutions à plus d'un pour cent d'eau oxygénée en contact avec mercure sans oxydation dans un milieu saturé de chlorure ou sulfate alcalin. Mais dans le cas de faibles concentrations

d'eau oxygénée (0,005 pour cent), une solution 0,1 N d'électrolyte de support suffit à empêcher l'oxydation de mercure.

La concentration en électrolyte (KCl) a donc été fixée à 0,1 N environ pour tous les dosages effectués, en raison des faibles teneurs considérées, et afin de rester dans le domaine le plus sensible de la courbe : courant limite - concentration KCl.

Suppresseur

Nous utilisons la gélatine en solution à 0,2 pour cent. Dans le domaine de concentration étudié, cette substance s'est révélée suffisamment active bien que les auteurs [5] recommandent de préférence le sulfate de strychnine.

Solutions étalons

Les solutions sont préparées à partir d'eau oxygénée "Electro" à 110 volumes. Une solution environ N/10 servant à préparer la gamme d'étalons (1 à 15 ppm) est titrée au permanganate de potassium en même temps que les dosages polarographiques, à cause de la vitesse de décomposition catalytique de l'eau oxygénée.

Les conditions de polarographie sont les suivantes :

- 10 ml de solution à doser
 - 1 cc de KCl N
 - 3 gouttes de gélatine 0,2 pour cent
- dans une fiole de 15 ml, ce qui correspond à une solution 0,066 N en KCl et 0,0013 pour cent en gélatine.
- Barbottage d'azote pendant 5 mn avant polarographie

RESULTATS

Les courbes s'étendent de - 0,3 à - 1,7 volts. Le potentiel de demi vague dans l'ensemble des courbes obtenues, se situe vers - 0,96 V. La valeur donnée par KOLTHOFF et MILNER

est de 0,94 V [1] pour des courbes enregistrées entre - 0,5 et 1,3 V.

L'intensité du courant de diffusion maximum a été déterminée par la méthode des tangentes ; pour des solutions étalons de 0 à 15 ppm, sa valeur varie de 0 à 2 μ A. Pour déterminer exactement la valeur du courant de diffusion, il faut déduire celle du courant résiduel ; ce courant semble correspondre au courant de condensateur dont parle KOLTHOFF [2] et dont la valeur, suivant l'auteur, s'élève généralement à quelques 1/10 de μ A dans une solution KCl 0,1 N, pour un capillaire normalement utilisé (\sim 3/10 mm).

La valeur de ce courant déterminée sur plusieurs témoins (électrolyte de support plus suppresseur), au potentiel de demi vague de l'eau oxygénée, oscille autour de 0,4 μ A.

Tableau des valeurs moyennes obtenues

H ₂ O ₂ en ppm	Hauteur de vague en mm (Sensibilité 10)	Id (μ A)	K
0	44	0,44	
1	54	0,1	0,1
2	70	0,26	0,13
5	100	0,56	0,112
10	176	1,32	0,132
15	250	2,06	0,138

Pour une concentration de 1 ppm, le courant de diffusion est de 1/10 de μ A ; or, la sensibilité minimum de l'appareil est de 2/ 1 000 de μ A. Il est donc possible d'apprécier

le 1/10 de ppm d'eau oxygénée malgré l'importance relative du courant résiduel dans ce cas là. La précision du résultat à ces teneurs est de l'ordre de 50 pour cent, pour des analyses de routine.

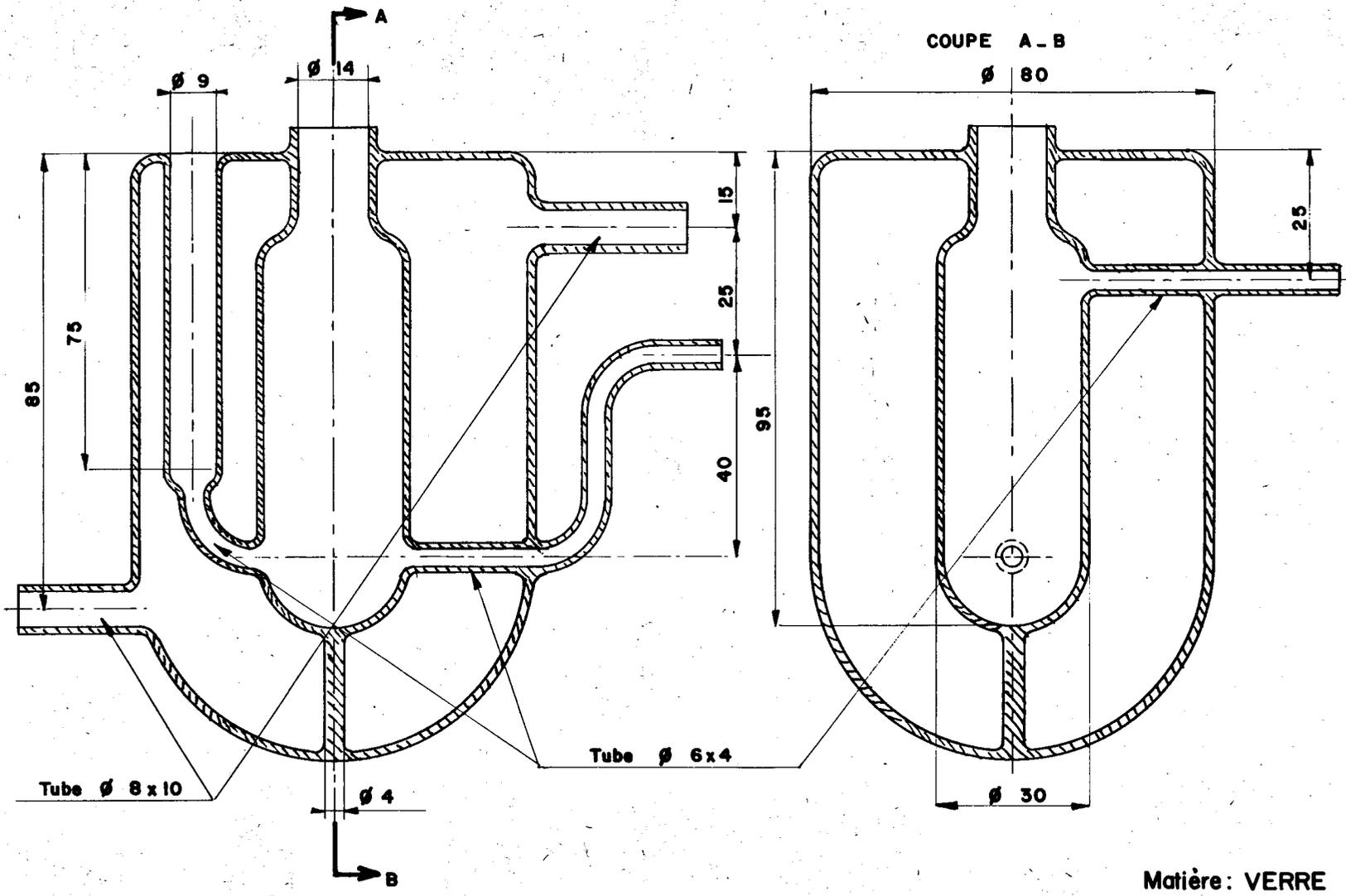
CONCLUSION

La méthode polarographique de dosage de l'eau oxygénée à l'état de traces, permet de déceler des teneurs plus faibles que la méthode colorimétrique. En ce qui concerne le contrôle de routine des eaux de pile, elle peut être utilisée au même titre que le dosage colorimétrique. Des dosages ont été faits simultanément par l'une et l'autre méthode sur des échantillons d'eau irradiée, et ont conduit à des résultats identiques. La polarographie présente l'inconvénient d'être un peu plus longue à cause du repérage manuel des courbes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] MILNER - Polarography Longmans, London
- [2] KOLTHOFF - Polarography (Intersc. Publ. NY)
- [3] KOLTHOFF et MILNER - J. Am. Chem. Soc. 63, 1 013, (1941)
- [4] PELLEQUER - Comptes Rendus Ac.Sc. 222, 1 220, (1946)
- [5] GUIGUERE et JAILLET - Can. Journ. of Research 26, 12, 767 - 772 (1948)

Manuscrit reçu le 8 juillet 1960.



CELLULE de POLAROGRAPHIE

POLAROGRAMME

13 ppm H_2O_2

