Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 22 (1969)
Heft: 2

Artikel: Contribution à l'étude du dosage de submicrotrace de fer par polarographie inverse

Autor: Buffle, Jacques

Kapitel: II: Réactifs et appareillage

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739154

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

CHAPITRE II

RÉACTIFS ET APPAREILLAGE

I. Cuve, électrodes et réactifs

Le montage que nous avons utilisé pour la presque totalité de nos expériences de polarographie inverse est représenté à la figure 9.

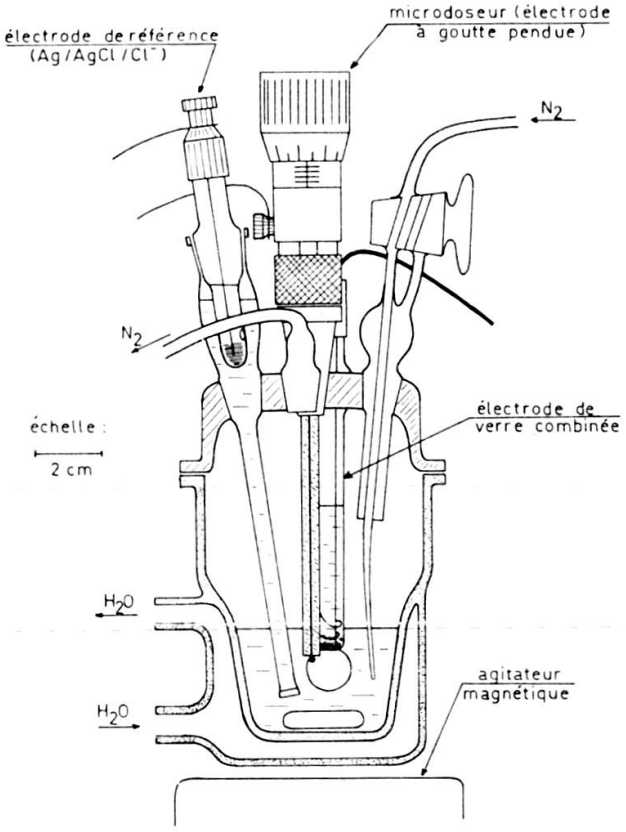

Fig. 9. — Montage utilisé en polarographie inverse.

Les accessoires étaient essentiellement des accessoires Metrohm, dont les caractéristiques sont les suivantes:

Cuve de 25 ml entourée d'une enveloppe pour la circulation thermostatique.

Agitateur magnétique à moteur synchrone.

Electrode à goutte de mercure pendante, constituée d'un microdoseur avec capillaire de 120 mm de longueur, et permettant d'obtenir des gouttes de surfaces variables entre $0{,}5 \pm 0{,}02$ et $5{,}0 \pm 0{,}1$ mm^2.

Electrode de référence Ag/AgCl (ECAS). Dans cette électrode, la capsule contenant le couple Ag/AgCl est plongée dans une solution de KCl saturée formant pont, celle-ci étant elle-même reliée à la solution de mesure par l'intermédiaire d'une pastille de verre fritté. Etant donné sa faible résistance et la petitesse des courants mis en jeu, cette électrode nous a également servi d'électrode auxiliaire. Toutes les mesures de potentiel effectuées au cours de ce travail sont données par rapport à cette électrode dont le potentiel, par rapport à l'électrode à hydrogène normale, est de 200 mV à 20° C et de 195 mV à 25° C.

Electrode de verre combinée permettant d'effectuer des mesures de pH de 0 à 14, entre 15° C et 100° C. L'erreur alcaline est faible, et sa stabilité chimique bonne. Sa résistance est de 600 mégohms à 20° C. Remarquons que la mesure du pH au cours d'une polarographie inverse n'est pas possible, la mise en circuit de l'électrode de verre produisant invariablement une rupture de la colonne de mercure à l'intérieur du capillaire, pour une raison que nous n'avons pas déterminée.

Sauf indication contraire, les réactifs utilisés sont tous des produits Merck:

Les sels utilisés comme électrolytes sont tous des produits suprapurs, à l'exception du thiocyanate de potassium que le commerce ne livre qu'à la pureté *pro analysi.*

Les autres réactifs, utilisés en faibles quantités, sont également des produits *pro analysi.* Pour éviter des erreurs dues aux phénomènes d'adsorption et d'oxydation, le Fe (II) est conservé en solutions concentrées (de l'ordre de 10^{-2} M), préparées à partir de sel de Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.10H_2O$, et acidifiées jusqu'au pH 2 par H_2SO_4. Pour nos expériences, ces solutions sont diluées environ 5000 fois. Les volumes prélevés (de l'ordre de quelques μl) le sont au moyen de micropipettes Eppendorff dont la reproductibilité est garantie de 0,1-1%, selon le volume, pour une probabilité de 2 σ.

Le mercure de l'électrode à goutte pendante, provenant de la maison Mercure-Industrie, est garanti à 99,99999%. Quant à l'azote utilisé pour éliminer l'oxygène de la solution, il provient de la maison Bertholet et est garanti purifié à 99,995%.

II. Polarographes

Au cours de notre travail nous avons utilisé:

le Polarecord Metrohm E 261 R, dont les caractéristiques sont les suivantes:

Intensités mesurables:	10^{-10} à 2.10^{-6} A/mm sur 250 mm au maximum.
Résistance d'entrée de l'enregistreur:	10 Mégohms/V
Précision de l'enregistreur:	supérieure à 1% de la valeur maximum enregistrable

Précision de la source de tension:	0,2%
Linéarité du potentiomètre:	0,2%
Vitesses de balayage:	1 et 6 mn de parcours total d'une zone de tension pouvant être −3, −2, −1, −0,5, +1, et +2 V.

l'Electroscan 30 Beckman qui, grâce à la réponse très rapide de son enregistreur et à sa gamme étendue de vitesses de balayage, nous a permis en particulier d'effectuer nos recherches concernant l'influence de la vitesse de balayage sur la courbe d'oxydation du Fe^0, ainsi que la mesure du courant instantané de réduction du Fe (II) sur une goutte tombante. Les caractéristiques de cet appareil sont les suivantes:

Potentiostat :

Potentiel initial:	ajustable de manière continue entre ± 5,0 V avec une précision de ± 10 mV.
Vitesses de balayage:	16 mn 40 s, 8 mn 20 s, 3 mn 20 s, 1 mn 40 s, 50 s, 20 s, ou 10 s de parcours total d'une zone de tension pouvant être ± 5, ± 2, ± 1, ou ± 0,5 V.
Avance du potentiel:	Synchrone, réversible, couplée avec l'enregistreur.
	Précision: 0,5%
	Linéarité: 0,2%
	Temps de réponse: 40 V/ms, si le courant d'électrolyse est de 400 μA et la résistance de la cellule de 5000 Ω.

Enregistreur :

Temps de réponse de la plume:	0,5 s à 98% de la lecture finale pour une résistance de 2 Mégohms
Sensibilité:	0,7 μA à 140 mA (par 17 positions)
Précision:	± 0,5% de la sensibilité
Reproductibilité:	mieux que ± 0,2%.

III. Détecteur a scintillations

Au cours des expériences que nous avons effectuées avec traceur radioactif, nous avons mesuré la radioactivité γ de nos échantillons au moyen d'un détecteur à scintillations de la marque Nuclear Chicago, Modèle DS 202. Ses caractéristiques sont les suivantes:

Cristal :

Nature: NaI activé au Tl

Diamètre: 5 cm.

Tube photomultiplicateur :

Haute tension:	ajustable de 500 à 1500 V
Plateau:	largeur minimum du plateau γ: 150 V pente maximum: 5% pour 100V
Impulsion:	0,5 μs de temps de montée 2 μs de constante de temps de décroissance
Gain:	10.

Amplificateur :

Gain:	400
Stabilité du gain:	0,1%/°C.

IV. Moyens de calculs

Les calculs numériques ont généralement été effectués sur ordinateur. Pour les programmes nécessitant un temps de calcul relativement long, tels que ceux établis pour la résolution théorique des courbes de dissolution en polarographie inverse, nous avons utilisé, soit la machine ICL 1904 de la maison Cyberna S.A., soit la machine CDC 3800 de l'Université de Genève.

Les calculs moins longs, concernant la stabilité de certains complexes ou l'étude mathématique des vagues de réduction polarographique ont été effectués sur l'ordinateur IBM 1620 de l'Université de Genève.

Les programmes que nous citons dans ce travail, tous effectués en langage Fortran II, peuvent être obtenus sur demande.