



LIGNE DIRECTRICE DE L'OCDE
POUR LES ESSAIS DE PRODUITS CHIMIQUES

« **Capacité à Former des Complexes dans l'Eau** »
(Méthode Polarographique)

1. INTRODUCTION

- Connaissances requises

- Méthode analytique appropriée
- Solubilité dans l'eau
- Constance de dissociation

- Informations générales

- Formule structurale

- Conditions particulières

- Cette méthode n'est applicable que si la solubilité dans l'eau est supérieure à 10^{-5} M.
- Cette méthode doit être appliquée aux substances pures.
- Cette méthode n'est pas applicable à l'étude des complexes du mercure.

- Documents de référence

Cette Ligne directrice pour les essais est basée sur la méthode polarographique qui fait l'objet d'un consensus.

2. MÉTHODE

A. INTRODUCTION, OBJET, PORTÉE, PERTINENCE, APPLICATION ET LIMITES DE L'ESSAI

La faculté que possède un nouveau produit chimique à former des complexes métalliques solubles peut augmenter l'accessibilité aux chaînes alimentaires de métaux qui, autrement, pourraient devenir inaccessibles, par exemple en s'incorporant dans les sédiments. Ceci est d'une extrême importance dans le cas du cadmium, du cuivre, du cobalt, du chrome, du plomb et du zinc. La faculté d'une substance à former des complexes avec les métaux ci-dessus peut être évaluée à l'aide de techniques polarographiques qui permettent de déterminer les constantes d'équilibre de certains complexes.

La méthode polarographique peut être appliquée à des substances dont la solubilité dans l'eau est supérieure à 10^{-5} M. On peut faire une mesure directe du déplacement du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, pourvu que les réactions au niveau de l'électrode à gouttes de mercure soient réversibles. En procédant à des modifications appropriées, on peut, occasionnellement, étudier les cas où les réactions sont irréversibles. Par exemple, la méthode de Gelling (6) peut permettre de calculer les valeurs de $E_{1/2}$ pour un processus réversible à partir de données sur une réduction irréversible. Pour les systèmes quasi réversibles on peut utiliser de façon commode, la méthode proposée par Grabaric et col. (6).

On peut doser successivement deux ou plusieurs ions si leurs potentiels de demi-vague diffèrent d'au moins 0,4 V pour les ions univalents et d'au moins 0,2 V pour les ions bivalents, pourvu que leurs concentrations soient à peu près égales.

Quand une substance forme une série de complexes avec un ion métallique, la détermination des constantes d'équilibre des espèces intermédiaires est également possible ; mais en général, elle n'est pas nécessaire pour évaluer ce qui se passe dans l'environnement. Avec des agents chélatants forts on doit prendre soin de ne pas surcharger le système (on doit, par exemple veiller à ce que tout le métal ne soit pas sous forme de complexe).

• Définitions et unités

Le potentiel E de l'électrode à gouttes de mercure est donné par l'équation :

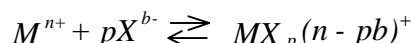
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_a]}{[M_s]}$$

Où E° est le potentiel d'électrode standard, R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons mis en jeu dans le processus d'électrode, F la constante de Faraday, et [Ma] et [Ms] les concentrations en métaux simples, respectivement dans l'amalgame et à la surface de l'électrode.

L'équation donnée ci-dessus implique que les coefficients de diffusion des ions métalliques libres et des ions métalliques complexés soient égaux.

 « Capacité à Former des Complexes dans l'Eau »

La constante d'équilibre pour la réaction de complexation suivante :



est donnée par

$$K = \frac{[MX_p(n - pb)^+]}{[M^{n+}][X^{b-}]^p}$$

où P est le nombre de coordination

La constante de formation du complexe dépend de la température et du coefficient de diffusion.

En combinant les équations précédentes, on obtient la relation suivante, qui est valable pour la réduction réversible d'une espèce complexée à 25°C :

$$E_{1/2} = E_m - \frac{0,0591}{n} \log K [X]^p$$

où $E_{1/2}$ est le potentiel de demi-vague du complexe, E_m celui de l'ion métallique en l'absence d'agents complexants, et $[X]$ la concentration du composé étudié.

L'unité SI de potentiel de demi-vague est le volt [V].

• Substances de référence

Quand on étudie un nouveau produit, il n'est pas nécessaire d'utiliser à chaque fois les substances de référence ci-dessous. Elles sont surtout fournies pour pouvoir effectuer de temps en temps l'étalonnage de la méthode et elles permettent de comparer les résultats avec ceux obtenus par une autre méthode.

- acide éthylènediaminetétracétique (EDTA)
- acide nitrilotriacétique (NTA)
- acide thioglycolique
- o-nitrophénol

• Principe de la méthode

Cette méthode est basée sur le fait qu'à la suite de la formation de complexes, les potentiels de réduction des ions métalliques sont déplacés, en général vers des valeurs plus négatives. Un déplacement positif peut également avoir lieu, mais seulement dans le cas où un autre ion métallique présent dans la solution est capable de se lier à l'agent complexant en excès. Le

potentiel existant à l'endroit de la vague polarographique où le courant est égal à la moitié du courant de diffusion est appelé « potentiel de demi-vague » ($E_{1/2}$). Ce paramètre est une constante caractéristique de chacun des ions métalliques. En présence d'une substance complexante, l'importance du déplacement de $E_{1/2}$ dépend de la concentration de cette substance, aussi bien que de la stabilité du complexe. Les mesures de $E_{1/2}$ en fonction des concentrations en substance permettent de calculer à la fois les formules et les constantes d'équilibre de certains complexes métalliques. On admet que le déplacement de $E_{1/2}$ est uniquement dû à la formation du complexe, sans aucune contribution du potentiel du liquide de jonction.

- Critères de qualité

- ***Reproductibilité***

- Dans des conditions normales (en particulier quand on travaille avec des ions métalliques dans les domaines de concentration de 10^{-3} à 10^{-4} M) la reproductibilité peut atteindre $\pm 2\%$. Le coefficient de température est d'environ 1,5 à 2% par °C. Des mesures précises exigent donc un contrôle de la température à l'intérieur d'un domaine de $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

- ***Sensibilité***

- Celle-ci dépend du procédé particulier qui a été adopté. On peut en général déterminer des concentrations en ions métalliques descendant jusqu'à 10^{-5} M.

- ***Spécificité***

- La méthode peut être appliquée à des substances capables de former des solutions aqueuses stables à des concentrations supérieures à 10^{-5} M.

Possibilité de normalisation : oui

Possibilité d'automatisation : inconnue

B. MODE OPÉRATOIRE

- Préparations

- L'appareil de polarographie approprié a été parfaitement décrit dans la bibliographie (1-8).

« Capacité à Former des Complexes dans l'Eau »**• Conditions expérimentales**

Le mercure de qualité commerciale utilisé dans l'électrode à gouttes doit être au minimum bidistillé et filtré avant utilisation. Les solutions à étudier doivent être bien tamponnées (4). On doit utiliser de l'azote parfaitement pur pour désoxygéner les solutions pendant 10 à 15 minutes avant de déterminer la courbe de potentiel courant-électrode.

On doit faire les mesures sur un minimum de quatre concentrations connues du produit chimique étudié, avec une concentration connue en ions métalliques. Il est plus commode de préparer les solutions directement à l'intérieur de la cellule polarographique, à l'aide d'une burette de précision. Le produit chimique à étudier doit normalement avoir une concentration au moins 25 fois supérieure à celle des ions métalliques, de telle façon que sa concentration à la surface de l'électrode soit pratiquement la même que dans l'ensemble de la solution. On doit mesurer le courant pour des potentiels appliqués variant de - 0,2V à - 1,0V.

Afin de détecter les complexes qui se forment lentement, il est nécessaire de laisser reposer les solutions pendant au moins 24 heures sous atmosphère d'azote, et de s'assurer que la formation de complexe est complète au moment des premières mesures en réexaminant un nombre suffisant d'échantillons.

L'utilisation de tampons et de substances tensio-actives pour supprimer les pics polarographiques doit être examinée avec circonspection afin d'éviter des effets indésirables sur le courant contrôlé de la réaction aussi bien que sur l'allure de la vague polarographique.

• Exécution de l'essai

Le déroulement de la technique polarographique a été parfaitement décrit dans la bibliographie (1-8). L'essai doit être effectué à 25°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$).

3. RÉSULTATS ET RAPPORT**• Calcul des résultats**

La constante d'équilibre K peut être facilement déterminée en portant sur un graphique $E_{1/2}$ en fonction de $\log [X] P$ et en extrapolant pour $[X] = 1,0M$. Si on obtient une droite (dont la pente est donc de $0,0591/n$), on admet qu'il s'est formé un complexe 1 :1. Des courbes régulières peuvent

être dues soit à l'irréversibilité de la réaction soit à la formation de deux ou plusieurs complexes en équilibre les uns avec les autres. Dans ce dernier cas, il est nécessaire d'appliquer la méthode de De Ford et Hume (8) pour calculer les constantes de formation à chaque étape.

- R a p p o r t

Pour chaque ion métallique étudié, le compte rendu de l'essai doit comprendre le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, le nombre de coordination et la constante d'équilibre générale.

En plus, on doit noter les renseignements suivants :

- Le type de la micro-électrode polarisable, l'électrode de référence, et, dans le cas de l'électrode à gouttes de mercure, le débit en mg/sec et le temps de chute
- La correction IR (si elle est appliquée)
- Les produits pour supprimer les pics (si on en utilise)
- L'électrolyte support
- Le tampon
- La température de la mesure
- La force ionique totale
- La technique employée (ion pilote, addition standard, ou autre)
- Les difficultés techniques rencontrées
- L'estimation de la précision
- La technique polarographique employée (par exemple, polarographie DC, AC, polarographie à simple balayage, polarographie à radio-fréquence ou polarographie à onde carrée).

- I n t e r p r é t a t i o n e t é v a l u a t i o n d e s r é s u l t a t s

Les constantes d'équilibre qui ont été déterminées pour une nouvelle substance peuvent être comparées aux valeurs de la bibliographie établies pour les substances de référence (voir les substances de référence ci-dessus) et elles peuvent donc être utilisées pour évaluer la capacité d'une substance à former des complexes.

« Capacité à Former des Complexes dans l'Eau »

Ce système a une signification physique si (a) la valeur de la constante d'équilibre est positive, et si (b) l'erreur standard est inférieure à la constante (on doit utiliser comme critère le test - t).

Si les données ne sont pas significatives, il est nécessaire d'utiliser des méthodes basées sur des principes physico-chimiques différents, telles que la spectrophotométrie ou la spectrométrie par résonance magnétique nucléaire.

4. BIBLIOGRAPHIE

1. A.I Vogel et J. Basset, *Vogel's Textbook of Qualitative Inorganic Analysis*, chapitre XIX, 4^{ème} éd., Wiley, New York (1978).
2. D.R. Crow, J.V. Westwood, « Étude des ions métalliques complexés par des méthodes polarographiques », *Quart. Rev.* 19, 51, (1965).
3. H. Irving « La stabilité des complexes métalliques et leur mesure par polarographie » dans *Advances in Polarography - Proceedings of the 2nd International Congress*, I.S. Langmuir (ed.) Pergamon Press (1960).
4. D.D. Perrin, R. Dempsey, *Buffer for pH and Metal Ion Controls*, Chapman and Hall, Londres, (1974).
5. « Constantes d'équilibre des complexes métalliques » Partie B : Ligands Organiques, compilé par D.D. Perrin, Publication de l'IUPAC sur les séries de données chimiques, n°22, Pergamon Press, (1979).
6. R. Grabaric, M. Tkalcec ; I. Piljac, I. Filipovic, V. Simeon, « Évaluation numérique des constantes d'équilibre des complexes à partir des données polarographiques sur des processus quasi-réversibles », *Anal. Chim. Acta.* 74, 147, (1975).
7. I. Piljac, B. Grabaric ; I. Filipovic, « Technique améliorée pour la détermination des constantes d'équilibre par méthode polarographique », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 42, 433 (1973).
8. D.D. De Ford, D.N. Hume, « Détermination des constantes de formation consécutives des ions complexes à partir de données polarographiques », *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 5321, (1951).