

Méthode des ajouts dosés

Principe et applications

par Jonathan PIARD, Laura NODIN, Franck MAISONNEUVE et Catherine ADAM

Département de chimie
ENS Cachan - 94235 Cachan Cedex
jonathan.piard@ens-cachan.fr
laura.nodin@ens-cachan.fr
franck.maisonneuve@ens-cachan.fr
catherine.adam@ens-cachan.fr

CET ARTICLE expose les principes et fondements de la méthode des ajouts dosés (aussi nommée méthode des additions connues). Cette méthode constitue une alternative intéressante à la méthode de la droite de calibration afin de déterminer la concentration d'un analyte donné. Celle-ci possède notamment comme avantage la prise en compte des effets de matrice (i.e. du réel milieu environnant de l'analyte). Nous proposons son application à plusieurs types d'analyses tant spectroscopiques (absorption UV-Visible et fluorimétrie) qu'électrochimiques (électrode spécifique et polarographie). Les protocoles opératoires suivis sont détaillés et les résultats obtenus sont discutés et comparés à ceux obtenus dans la littérature par la méthode de la droite d'étalonnage.

1. LA MÉTHODE DES AJOUTS DOSÉS [1-2]

1.1. Principe de la méthode

La méthode des ajouts dosés, aussi appelée méthode des additions connues, consiste en une méthode de dosage⁽¹⁾ d'une espèce chimique en solution. Elle constitue une alternative à la méthode de la droite d'étalonnage (ou de la gamme d'étalonnage) notamment lorsque le milieu contenant l'analyte (ou la « matrice »⁽²⁾) est complexe

- (1) En chimie des solutions, on parle généralement de dosage lorsque le but de l'expérience consiste en la détermination de la concentration précise d'une espèce chimique en solution. Le terme de dosage est dans ce cas utilisé au sens large et englobe la notion de titrage. Ce dernier constitue alors un cas particulier de dosage. Toutefois, dans un souci de rigueur, il est important de distinguer ces deux notions car celles-ci correspondent en réalité à de profondes différences d'approches et d'analyses. En effet, pour un dosage, on détermine la concentration d'un soluté par une méthode non destructive alors que pour un titrage, le soluté est détruit par une réaction chimique. Cette distinction sera effectuée dans cet article. À ce titre, la méthode des ajouts dosés au même titre que la méthode d'étalonnage constitue donc des méthodes de dosage.
- (2) Le terme de « matrice » se rapporte à l'ensemble de tous les constituants présents dans l'échantillon dont l'analyte.

(*i.e.* constitué de plusieurs espèces) ou lorsque sa composition exacte n'est pas connue avec précision. La préparation de solutions étalons dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon est alors délicate, voire impossible. L'utilisation de la méthode des ajouts dosés prend alors tout son sens.

Un des critères pour que la méthode des ajouts dosés puisse être utilisée est l'existence d'une relation de linéarité entre le signal S (la réponse) et la concentration C (ou entre une fonction $f(S)$ du signal et la concentration) :

$$S = kC \quad (\text{ou } f(S) = k'C)$$

Avec k et k' des constantes de proportionnalité.

Il arrive souvent que cette relation de linéarité ne soit valable que pour une gamme donnée de concentrations. Ainsi, pour de fortes concentrations en analyte, il est fréquent que cette relation linéaire ne soit plus vérifiée (*ex.* : spectrophotométrie UV-Visible, fluorimétrie...). L'utilisateur devra donc veiller à se situer dans le domaine de linéarité et pour cela déterminer dans un premier temps le domaine de linéarité de la méthode pour l'analyte⁽³⁾.

La présence d'espèces physico-chimiques autres que l'analyte dans la « matrice » peut entraîner une modification notable (augmentation ou diminution) du signal S donné par l'analyte en comparaison de celui obtenu lorsque celui-ci se trouve seul dans une solution étalon. Ceci conduit donc entre autre à un changement de la sensibilité⁽⁴⁾ de la méthode [3]. Ce type de perturbation peut se retrouver dans différents types d'analyse tels que :

- ◆ **La spectrométrie d'absorption atomique** où des interférences chimiques vont augmenter (effet d'exaltation) ou diminuer (effet de dépression) le rendement d'atomi-sation.
- ◆ **La spectrophotométrie UV-Visible** où la présence de certaines espèces possédant des groupements chromophores va augmenter (effet hyperchrome) ou diminuer (effet hypochrome) l'absorbance à la longueur d'onde d'analyse. Des déplacements et/ou des modifications de la forme des spectres d'absorption peuvent également avoir lieu. Un dosage par spectrophotométrie UV-Visible est étudié en partie 2.
- ◆ **La spectrofluorimétrie** où des espèces physico-chimiques peuvent induire une augmentation (exaltation) ou une diminution (inhibition) de l'émission de fluorescence à la longueur d'onde d'analyse. Des déplacements et/ou des modifications de la

(3) Cette vérification n'est pas propre à la méthode des ajouts dosés et doit également être effectuée dans le cadre de la méthode de la droite d'étalonnage pour les mêmes raisons.

(4) La sensibilité de la méthode représente la pente de la droite d'étalonnage. Si la courbe d'étalonnage n'est pas une droite, la sensibilité à une concentration donnée sera définie comme la pente de la tangente à la courbe à cette concentration. Plus la sensibilité sera élevée et plus il sera facile de distinguer deux échantillons de concentrations voisines.

forme des spectres d'émission peuvent également avoir lieu. Un dosage par spectrofluorimétrie est étudié en partie 3.

- ◆ La **potentiométrie** et les **mesures électrochimiques** de manière générale où des espèces peuvent perturber les réactions aux interfaces des électrodes. Des dosages par polarographie et potentiométrie sont respectivement étudiés en partie 4 et 5.
- ◆ La **chromatographie** où des espèces peuvent entraîner une modification des interactions entre l'analyte et les phases mobile et fixe.

Si de telles perturbations existent, la droite D_1 (cf. figure 1) issue de la méthode de la droite d'étalonnage n'est alors plus pertinente. De plus, il est impossible de tracer une droite qui prendrait en compte les effets de matrices. En effet, il faudrait donc tracer une droite d'étalonnage D_2 (cf. figure 1) pour l'analyte considéré dans son milieu de mesure, ce qui n'est pas réalisable. La méthode des ajouts dosés apparaît alors comme la méthode de choix.

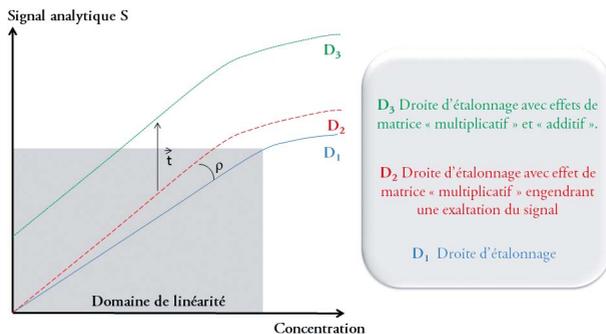


Figure 1 - Droites d'étalonnages selon le type d'effets de matrice.

En pratique pour cette méthode, on mesure dans un premier temps le signal analytique sur le milieu de mesure (= l'échantillon). Puis on ajoute au même milieu une quantité connue de l'analyte qui, après correction de volume, devient une concentration connue. Après cet ajout, on mesure de nouveau le signal analytique en s'assurant bien qu'il reste inférieur au signal le plus élevé mesuré pour D_1 dans son domaine de linéarité. On obtient alors la droite représentée en figure 2 (cf. page ci-après). Par extrapolation⁽⁵⁾, à la condition que la droite d'étalonnage D_1 (et donc D_2) passe par l'origine, elle permet d'accéder à la concentration de l'analyte C_x .

En résumé, pour pouvoir utiliser la méthode des ajouts dosés il faut s'assurer (expérimentalement) d'une relation linéaire entre le signal S (ou une fonction du signal) et la concentration de l'analyte. Il faudra également veiller à rester dans le domaine de

(5) L'extrapolation peut être remplacée par la détermination du rapport entre la pente et l'ordonnée à l'origine (cf. sous-paragraphe 1.3.2.).

linéarité lors des ajouts dosés.

Il apparaît donc dans un souci de rigueur que les méthodes par ajouts dosés et droite d'étalonnage doivent être conduites en parallèle notamment lorsque le domaine de linéarité n'est pas connu avec exactitude.

Remarque : Il est à noter qu'une méthode par extrapolation (type ajout dosé) est moins précise qu'une méthode par interpolation graphique [1]. L'utilisateur devra donc dans la mesure du possible comparer les résultats obtenus par une addition d'étalon (ajouts dosés) et une méthode standard de référence (droite d'étalonnage).

1.2. Limites de la méthode

Pour que cette méthode soit pertinente et tienne compte pleinement des effets de matrice, il ne faut pas que le milieu de mesure en l'absence d'analyte donne un signal. Il s'agirait alors d'un effet de matrice « additif », qui correspond à une translation \mathbf{t} de la droite d'étalonnage D_1 pour donner la droite D_3 (cf. figure 1, page précédente). Cet effet n'est malheureusement pas corrigé au contraire d'un effet dit de matrice « multiplicatif » qui n'induit qu'une modification de la sensibilité de la méthode, c'est-à-dire seulement un changement de pente de la droite d'étalonnage traduit par la rotation ρ .

En toute rigueur, il faudrait qu'on puisse déterminer la droite D_3 pour pouvoir effectuer le dosage de l'analyte sans erreur de justesse⁽⁶⁾. Ceci est malheureusement difficile à obtenir. La méthode des ajouts dosés reste néanmoins plus pertinente que la méthode de la droite d'étalonnage.

1.3. Mise en œuvre de la méthode

1.3.1. Mise en œuvre expérimentale

La méthode consiste à ajouter des quantités connues (ou volumes connus ΔV) de la solution d'analyte à plusieurs (entre 5 et 10) prises d'essai identiques de l'échantillon à analyser et de volume V_0 . Deux méthodes sont alors envisageables :

♦ **Méthode 1** : les solutions obtenues sont diluées par ajout d'un volume V' d'un solvant adéquat afin d'obtenir au final des solutions de même volume V . On a donc :

$$V_0 + n\Delta V + V' = V$$

avec un ΔV tel que la quantité de matière ajoutée est faible ($< 10 n_0$), ce qui induit généralement un ΔV faible. V' devra également rester faible devant V_0 afin de conserver le milieu de mesure.

(6) La justesse représente l'étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et la valeur conventionnellement vraie de l'échantillon (la valeur de référence acceptée).

Cette méthode a été utilisée dans cet article pour l'absorption UV-Visible (partie 2) et la fluorimétrie (partie 3).

- ◆ **Méthode 2** : L'ajout de ΔV est tel que l'on peut négliger la dilution et considérer que le volume est constant et égal à V_0 . Pour cela, il faut que ΔV soit au moins cinquante fois inférieur à V_0 .

Cette méthode a été utilisée dans cet article pour la polarographie (partie 4) et la potentiométrie (partie 5).

1.3.2. Détermination de la concentration en analyte C_x

Dans les deux cas précédents, on considère que la matrice n'est pas modifiée par les ajouts de l'étalon. La seule différence entre les diverses solutions préparées est la concentration en analyte. Supposons que les concentrations en solution étalon de l'analyte et de la solution inconnue soient respectivement notées C_a et C_x . On obtient alors dans le cas de la méthode 1 :

$$S = \frac{kn\Delta V C_a}{V_t} + \frac{kC_x V_0}{V_t} = k(n\Delta C + C'_x)$$

Avec C'_x , la concentration de la solution inconnue après dilution :

$$C'_x = \frac{C_x V_0}{V_t}$$

On trace alors $S = f(n\Delta C)$ (cf. figure 2). Il s'agit d'une droite dont la pente b et l'ordonnée à l'origine a sont alors respectivement égales à k et kC'_x . Une régression linéaire par la méthode des moindres carrés permet d'avoir accès à a , b et au coefficient de régression linéaire (R^2). On a donc :

$$\frac{a}{b} = C'_x = \frac{C_x V_0}{V_t}$$

et

$$C_x = \frac{a V_t}{b V_0}$$

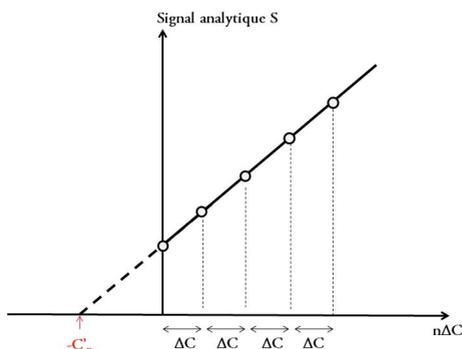


Figure 2 - Principe de la méthode des ajouts dosés.

De manière équivalente, on peut extraire la valeur de C'_x en extrapolant graphiquement la droite à gauche de l'origine (cf. figure 2, page précédente). L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses correspond à une réponse nulle telle que :

$$S = \frac{kn\Delta VC_a}{V_t} + \frac{kC_x V_0}{V_t} = k(n\Delta C + C'_x) = 0$$

$$C'_x = -(n\Delta C)_0$$

avec $(n\Delta C)_0$ la valeur de $n\Delta C$ pour $S = 0$.

Remarque : Le tracé de $S = f(n\Delta C)$ peut être remplacé par celui de $S = g(n\Delta V)$ ou $S = h(n)$. Dans le cas de $S = g(n\Delta V)$, la pente b' et l'ordonnée à l'origine a' sont alors respectivement égales à $\frac{kC_a}{V_t}$ et $\frac{kC_x V_0}{V_t}$. Le rapport $\frac{a'}{b'}$ est donc égal à $\frac{C_x V_0}{C_a}$. On en déduit donc directement une valeur de C_x . De manière similaire pour $S = 0$ on a :

$$C_x = -\frac{(n\Delta V)_0 C_a}{V_0}$$

Dans le cas de la droite $S = h(n)$, la pente b'' et l'ordonnée à l'origine a'' sont alors respectivement égales à $k\Delta C$ et kC'_x . Le rapport $\frac{a''}{b''}$ est donc égal à $\frac{\Delta C}{C'_x}$. On en déduit donc C'_x . De manière similaire pour $S = 0$ on a :

$$C'_x = -(n)_0 \Delta C$$

2. APPLICATION À LA SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

2.1. Produits et matériel

2.1.1. Produits

Bleu brillant FCF ou Acid Blue 9 (CAS n° 3844-45-9) ♦ Sirop de menthe contenant du bleu brillant (colorant alimentaire E133) ♦ Eau distillée.

2.1.2. Matériel

Un spectrophotomètre UV-Visible ♦ Cuves en plastique ♦ Une fiole jaugée de 100 mL ♦ Une vingtaine de fioles jaugées de 10 mL ♦ Une fiole jaugée de 1 L ♦ Une pipette jaugée de 5 mL ♦ Micropipettes (200-1000 μ L et 1-5 mL) ♦ Une pipette graduée de 10 mL ♦ Balance de précision.

2.2. Généralités

Les sirops de menthe disponibles dans le commerce contiennent généralement des colorants alimentaires qui conduisent à la couleur verte prise par le liquide. Le colorant

jaune utilisé aujourd'hui est généralement la lutéine (E161b). Celui-ci a remplacé la tartrazine (E102) utilisée autrefois, car celle-ci peut causer des troubles de l'attention et du comportement chez les enfants. Le colorant bleu est quant à lui généralement le bleu brillant FCF (E133) de formule brute $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$ (cf. figure 3). Ce colorant a remplacé le bleu de patenté (E131) qui est aujourd'hui suspecté d'être faiblement cancérigène.

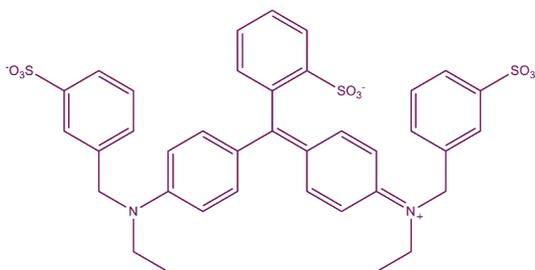


Figure 3 - Structure du bleu brillant.

Le but de l'expérience décrite dans cette partie est de déterminer la concentration en bleu brillant dans un sirop de menthe du commerce. La méthode des ajouts dosés se révèle ici très intéressante en raison de l'extrême complexité de la matrice ainsi que de l'absence d'informations sur celle-ci.

2.3. Mode opératoire

2.3.1. Préparation des solutions mères S_0 et B_0

- ◆ Prélever 5 mL de sirop et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution mère S_0 diluée vingt fois par rapport au sirop commercial.
- ◆ Peser environ exactement 10 mg de bleu brillant et les introduire dans une fiole jaugée de 1 L. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution mère B_0 de concentration en bleu brillant $[B_0] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.3.2. Préparation des solutions filles

Méthode de la droite d'étalonnage

Préparer plusieurs solutions filles de concentration en bleu brillant comprise entre $2,0 \times 10^{-4}$ et $1,0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ par dilutions successives de la solution mère B_0 (cf. tableau 1, page ci-après)⁽⁷⁾. On utilisera de préférence des micropipettes, plus précises

(7) Les solutions B_1 à B_{10} peuvent également être préparées à partir de solutions intermédiaires telles que B_1 ou B_3 . Toutefois, s'il en est ainsi, cela a pour conséquence d'augmenter l'incertitude sur la valeur de la concentration.

que des pipettes graduées et des fioles jaugées de 10 mL. À titre indicatif, les concentrations en bleu brillant ([BB]) des solutions préparées pour cette étude sont reportées dans le tableau 1.

	Concentration ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	V de B_0 (mL)	Eau (mL)		Concentration ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	V de B_0 (mL)	Eau (mL)
B_1	$2,0 \times 10^{-4}$	0,2	9,8	B_6	$2,0 \times 10^{-3}$	2	8
B_2	$3,0 \times 10^{-4}$	0,3	9,7	B_7	$3,0 \times 10^{-3}$	3	7
B_3	$5,0 \times 10^{-4}$	0,5	9,5	B_8	$5,0 \times 10^{-3}$	5	5
B_4	$8,0 \times 10^{-4}$	0,8	9,2	B_9	$8,0 \times 10^{-3}$	8	2
B_5	$1,0 \times 10^{-3}$	1	9	B_{10}	$9,0 \times 10^{-3}$	9	1

Tableau 1 - Récapitulatif des concentrations des solutions B_1 à B_{10} et de leur mode de préparation à partir de B_0 .

Enregistrer les spectres d'absorption des solutions B_1 à B_{10} entre 400 et 800 nm.



Figure 4 - Image des solutions B_1 à B_{10} .

Méthode des ajouts dosés

Préparer plusieurs solutions filles de concentration croissante en bleu brillant par ajouts successifs connus de la solution mère B_0 à la solution S_0 . On utilisera, de même que précédemment et de préférence, des micropipettes, plus précises que des pipettes graduées et des fioles jaugées de 10 mL. À titre indicatif, les solutions préparées pour cette étude sont reportées dans le tableau 2 (cf. page ci-contre)⁽⁸⁾.

- (8) Les solutions préparées sans ajout de bleu brillant ($V_0 = 0,5$ mL, $V = 0$ mL et $V' = 9,5$ mL) ou avec un ajout unique de 0,5 mL ($V_0 = 0,5$ mL, $V = 0,5$ mL et $V' = 9,0$ mL) ne présentent pas une absorbance suffisante à 628 nm pour pouvoir les prendre en compte.

	V_0 de S_0 (mL)	V de B_0 (mL)	V' d'eau (mL)		V_0 de S_0 (mL)	V de B_0 (mL)	V' d'eau (mL)
X_1	5,0	0	5,0	X_5	5,0	1,2	3,8
X_2	5,0	0,3	4,7	X_6	5,0	1,5	3,5
X_3	5,0	0,6	4,4	X_7	5,0	1,8	3,3
X_4	5,0	0,9	4,1	X_8	5,0	2,1	3,1

Tableau 2 - Récapitulatif des concentrations des solutions X_1 à X_8 et de leur mode de préparation à partir de B_0 et S_0 .

On ajoute donc $\Delta V = 0,3$ mL de B_0 pour chaque solution. La variation de concentration ΔC est donc :

$$\Delta C = \frac{[B_0] \cdot \Delta V}{V_t} = \frac{1,10^{-2} \times 0,3}{10} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Enregistrer les spectres d'absorption des solutions X_1 à X_8 entre 400 et 800 nm.

2.4. Résultats

Les spectres d'absorption des solutions B_1 à B_{10} sont donnés en figure 5. Le maximum d'absorption du bleu brillant est estimé à 628 nm. La courbe obtenue en traçant $Abs(628 \text{ nm}) = f([BB]_x)$ à partir des spectres d'absorption est quant à elle détaillée en figure 6. On note que jusqu'à $9,0 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, la linéarité entre absorbance et concentration est respectée.

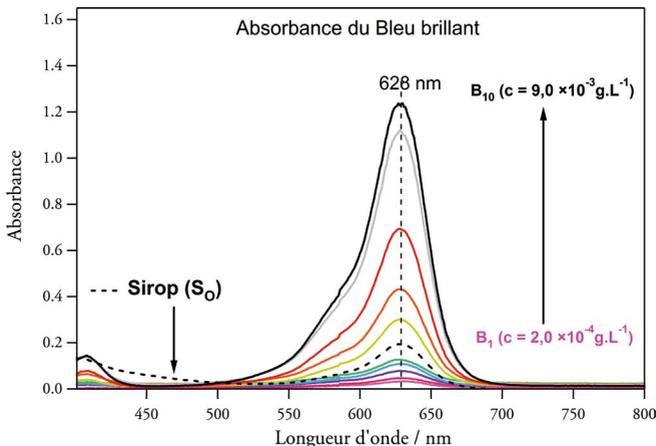


Figure 5 - Spectres d'absorption des solutions B_1 à B_{10} .

2.4.1. Méthode de la droite d'étalonnage

La courbe présentée en figure 6 est ensuite ajustée numériquement par une droite dans le domaine de linéarité. On obtient alors :

$$A = 0 + b \times [BB]$$

avec

$$b = 138,68 \pm 2,21 \text{ g}^{-1} \cdot \text{L}$$

et un excellent coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9996$ (l'ordonnée à l'origine a été fixée à 0).

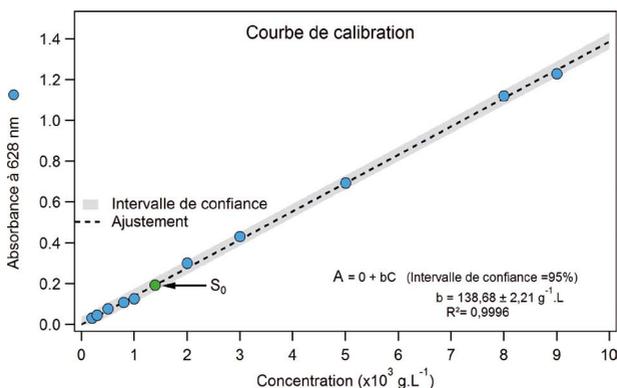


Figure 6 - Droite d'étalonnage de la concentration en bleu brillant selon l'absorbance à 628 nm. La courbe en pointillés correspond au meilleur ajustement numérique trouvé et la zone en gris à l'intervalle de confiance de ce dernier pour $P = 95\%$. Le point en vert correspond quant à lui à la solution de S_0 .

L'absorption à 628 nm pour la solution de sirop S_0 est évaluée à 0,193 (cf. figure 5, page précédente). À l'aide de la droite d'étalonnage, on obtient une concentration en bleu brillant de $1,39 \pm 0,02 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la solution S_0 et donc de $2,78 \pm 0,04 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le sirop.

2.4.2. Méthode des ajouts dosés

Les spectres d'absorption des solutions X_1 à X_8 sont donnés en figure 7 (cf. page ci-contre). La droite $Abs(628 \text{ nm}) = f(n\Delta C)$ présentée en figure 8 (cf. page ci-contre) est ensuite ajustée numériquement par une droite. On obtient alors que $A = a + b \times n\Delta C$ avec $a = 0,078 \pm 0,012$ et $b = 144 \pm 10 \text{ g}^{-1} \cdot \text{L}$ avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9980$. Les incertitudes sur l'ordonnée à l'origine et sur la pente sont obtenues pour un intervalle de confiance de 95 %. On obtient ainsi une concentration $C_x (= 2C'_x)$ en bleu brillant de $1,08 \pm 0,36 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la solution S_0 et donc de $2,16 \pm 0,72 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le sirop. Cette valeur est en accord avec la méthode de la droite d'étalonnage (sous-paragraphe 2.4.1.).

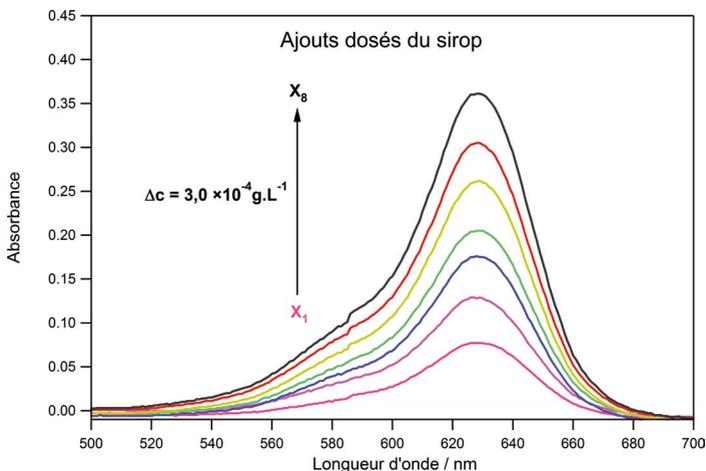


Figure 7 - Spectres d'absorption des solutions X_1 à X_8 .

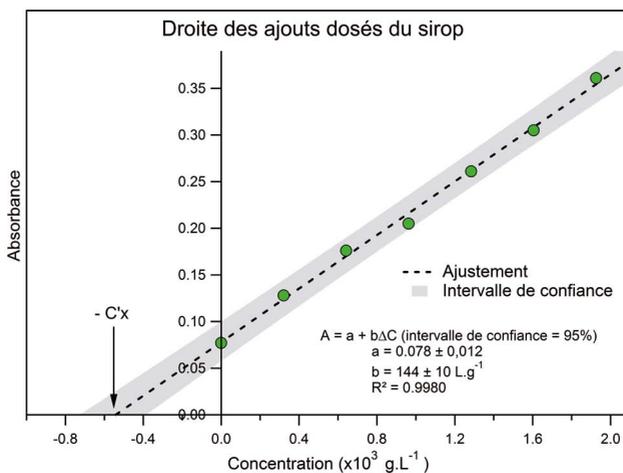


Figure 8 - Droite des ajouts dosés. La courbe en pointillés correspond au meilleur ajustement numérique trouvé et la zone en gris à l'intervalle de confiance de ce dernier pour $P = 95 \%$.

2.5. Conclusion

Cette expérience constitue un exemple type de l'ensemble de la procédure à suivre afin de réaliser une droite des ajouts dosés dans les meilleures conditions. Il s'agit ici d'un cas où le signal de la solution à analyser est en dehors du domaine de linéarité (concentration trop élevée en analyte) ce qui nécessite d'effectuer la méthode des ajouts dosés sur une solution diluée. Il est par ailleurs à noter que le dosage du bleu brillant

peut être effectué sur une autre boisson, le Powerade® (5 mg · L⁻¹).

Dans la suite, les résultats concernant le domaine de linéarité et la méthode de la droite d'étalonnage seront issus de la littérature. Seule la droite des ajouts dosés sera mise en œuvre.

3. APPLICATION À LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE

3.1. Produits et matériel

3.1.1. Produits

Sulfate de quinine monohydraté (CAS n° 6119-70-6) ♦ Solution aqueuse de H₂SO₄ (1 mol · L⁻¹) ♦ Schweppes®.

3.1.2. Matériel

Un spectrofluorimètre ♦ Une fiole jaugée de 200 mL ♦ Deux fioles jaugées de 100 mL ♦ Six fioles jaugées de 10 mL ♦ Une balance de précision ♦ Micropipettes (200-1000 µL et 1-5 mL).

3.2. Généralités

La quinine est une molécule organique de formule C₂₀H₂₄N₂O₂ (M = 782,94 g · mol⁻¹) dont la structure est représentée en figure 9. Cette molécule fluorescente est un composant aromatique de l'« eau tonique » (goût amer). Elle est notamment présente dans le Schweppes® et dans les boissons gazeuses portant la mention « Tonic ».

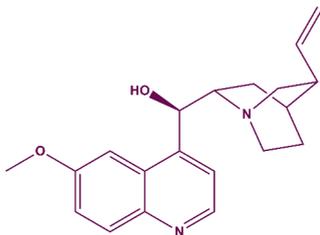


Figure 9 - Structure de la quinine.

Le maximum de la fluorescence est situé à 450 nm et le domaine de linéarité de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration est compris entre 0 et 6,0 × 10⁻⁶ mol · L⁻¹. Un dosage à l'aide de la méthode de la droite d'étalonnage a permis d'évaluer la teneur en quinine dans le Schweppes® à 71 ± 8 mg · L⁻¹ [4]. La méthode des ajouts dosés se révèle encore ici très intéressante pour les mêmes raisons

que dans le cas du sirop (i.e. complexité de la matrice et absence d'informations sur celle-ci).

3.3. Mode opératoire

3.3.1. Préparation des solutions mères S_0 et S_{Sch}

Peser environ exactement 20 mg de sulfate de quinine et les introduire dans une fiole jaugée de 200 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution aqueuse de H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Prélever 10 mL de la solution précédente et les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution aqueuse de H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On obtient ainsi une solution mère S_0 de concentration en sulfate de quinine $[quinine]_0 = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Préparer une solution de Schweppes® acidifiée S_{Sch} en introduisant 1,00 mL de Schweppes® dans une fiole jaugée de 100 mL et en complétant jusqu'au trait de jauge avec de la solution de H_2SO_4 à $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

3.3.2. Préparation des solutions filles

Préparer plusieurs solutions filles de concentration croissante en sulfate de quinine par ajouts successifs de volumes connus de la solution mère S_0 à la solution S_{Sch} . On utilisera de même que précédemment de préférence des micropipettes, plus précises que des pipettes graduées et des fioles jaugées de 10 mL. À titre indicatif, les solutions préparées pour cette étude sont reportées dans le tableau 3.

	V_0 de S_{Sch} (mL)	V de S_0 (mL)	V' de H_2SO_4 (mL)		V_0 de S_{Sch} (mL)	V de S_0 (mL)	V' de H_2SO_4 (mL)
X_1	2,0	0	8,0	X_4	2,0	0,9	7,1
X_2	2,0	0,3	7,7	X_5	2,0	1,2	6,8
X_3	2,0	0,6	7,4				

Tableau 3 - Récapitulatif des concentrations des solutions X_1 à X_5 et de leur mode de préparation à partir de S_0 et S_{Sch} .

On ajoute donc $\Delta V = 0,3 \text{ mL}$ supplémentaire pour chaque solution. La variation de concentration ΔC est donc :

$$\Delta C = \frac{[S_0] \cdot \Delta V}{V} = \frac{1,3 \cdot 10^{-5} \times 0,3}{10} = 3,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Enregistrer les spectres d'émission des solutions X_1 à X_5 . Les paramètres d'acquisition utilisés dans cette étude sont les suivants :

- longueur d'onde d'excitation (λ^{ex}) : 350 nm ;
- longueur d'onde d'émission (λ^{em}) : 360-600 nm ;

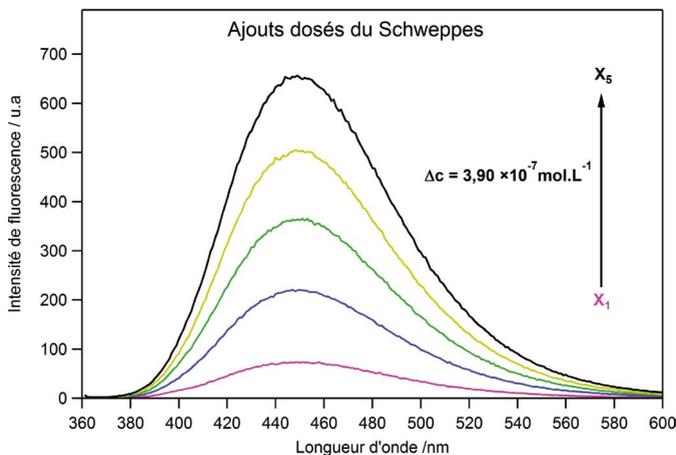


Figure 10 - Spectres d'émission de fluorescence des solutions X_1 à X_5 .

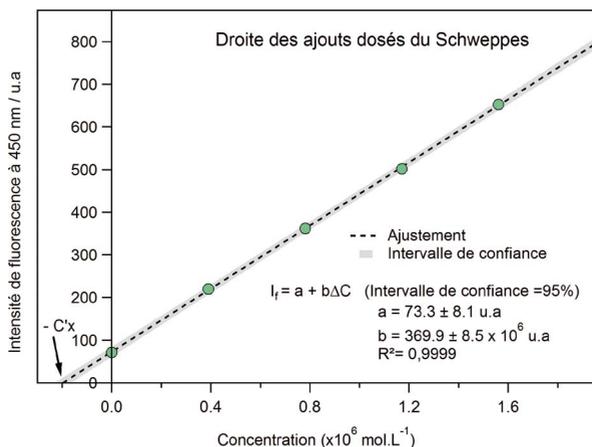


Figure 11 - Droite des ajouts dosés. La courbe en pointillés correspond au meilleur ajustement numérique trouvé et la zone en gris à l'intervalle de confiance de ce dernier pour $P = 95 \%$.

- fente d'excitation : 2,5 nm ;
- fente d'émission : 10 nm ;
- temps d'intégration : 0,1 s ;
- incrément longueur d'onde d'émission : 1 nm ;
- vitesse d'acquisition : 600 nm/min.

3.4. Résultats

Les spectres d'émission des solutions X_1 à X_5 sont donnés en figure 10 (cf. page ci-contre). La droite $I_f(450 \text{ nm}) = f(n\Delta C)$ présentée en figure 11 (cf. page ci-contre) est ensuite ajustée numériquement par une droite. On obtient alors que $I_f = a + b \times n\Delta C$ avec $a = 73,3 \pm 8,1 \text{ u.a}$ et $b = 370 \pm 8,5 \times 10^6 \text{ u.a}$ avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9999$. Les incertitudes sur l'ordonnée à l'origine et sur la pente sont obtenues pour un intervalle de confiance de 95 %. On obtient ainsi une concentration en quinine C'_x de $0,198 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ conduisant à une concentration $C_x = C'_x \times 5 = 0,990 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour la solution S_{Sch} et donc de $77 \pm 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le Schweppes^{®(9)}. Cette valeur est en accord avec les résultats de la littérature [5-6] et la méthode de la droite d'étalonnage [4].

3.5. Conclusion

Cette expérience constitue un exemple de mise en œuvre de la méthode des ajouts dosés à la spectrofluorimétrie. Tout comme pour le cas de l'absorption UV-Visible et du sirop, le signal de la solution à analyser est ici encore en dehors du domaine de linéarité (concentration trop élevée en analyte) ce qui nécessite d'effectuer la méthode des ajouts dosés sur une solution diluée.

Il est par ailleurs à noter que le dosage d'une espèce fluorescente peut être effectué sur une autre boisson, le Powerade[®]. En effet, celui-ci contient de la riboflavine à une concentration de $30\text{-}50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. APPLICATION À LA POLAROGRAPHIE

4.1. Produits et matériel

4.1.1. Produits

Eau de mer ♦ Chlorure de cadmium (II) ultrapur (CAS n° 10108-4-2).

(9) On calcule la concentration totale en quinine dans le Schweppes[®] en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en multipliant la valeur de a/b (i.e. C'_x) par le facteur ($5 \times 100 \times 782,94 \times 1000 = 3,9 \times 10^8$).

4.1.2. Matériel

Un appareil de polarographie permettant de faire de la redissolution anodique ♦
Barreau aimanté ♦ Balance de précision ♦ Une fiole jaugée de 1 L.

4.2. Généralités

L'eau de mer contient une grande variété d'ions comme par exemple des ions halogénures (Cl^- , Br^- et F^-), alcalins (Na^+ , K^+) ou encore des ions sulfate SO_4^{2-} , hydrogénocarbonate (HCO_3^-), calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}). On trouve également des cations métalliques à l'état de traces ($< 5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) tels que des ions Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} ou encore Cu^{2+} . L'étude par polargraphie impulsionnelle différentielle (PID) ne permet pas de détecter ces espèces, car celles-ci sont en concentration trop faible. La méthode de redissolution anodique sera donc exploitée afin de déterminer la concentration en ion cadmium (Cd^{2+}).

4.3. Mode opératoire [9]

4.3.1. Préparation des solutions mères Cd_0

Peser environ exactement 20 mg de chlorure de cadmium CdCl_2 ($M = 183,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et les introduire dans une fiole jaugée de 1 L. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution mère Cd_0 de concentration en ion cadmium $[\text{Cd}^{2+}]_0 = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

4.3.2. Protocole expérimental

Placer 20 mL d'eau de mer dans la cellule et effectuer la redissolution anodique en utilisant les conditions expérimentales suivantes (cf. figure 12, page ci-contre) :

- pré-concentration par électrolyse à $-1,2\text{V}$ pendant cinq minutes d'agitation ;
- temps de repos à $-1,2\text{V} = 30 \text{ s}$;
- temps de désoxygénation : 5 min ;
- gamme de potentiel : $-0,2\text{V} (E_f)$ à $-1,2\text{V} (E_i)$;
- nombre de gouttes : 2 ;
- temps de croissance de la goutte : 0,5 s ;
- **amplitude d'impulsion : 25 mV** ;
- **amplitude de l'échelon : 2 mV** ;
- **durée de l'échelon : 1 s** ;
- durée de l'impulsion : 40 ms ;
- gamme de courants : 1 nA - 1 mA.

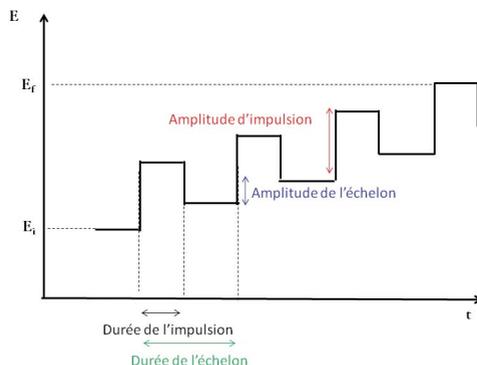


Figure 12 - Paramètres de la polarographie impulsionnelle différentielle (PID).

Le polarogramme obtenu pour l'eau de mer étudiée (eau de mer de la Manche) est représenté en figure 13. On observe la présence de plusieurs pics. Celui à $-0,67\text{ V}$ ⁽¹⁰⁾ peut être attribué aux ions cadmium Cd^{2+} . Vers $-1,05\text{ V}$, le pic correspond aux ions zinc Zn^{2+} alors que celui autour de $-0,5\text{ V}$ est attribuable aux ions plomb Pb^{2+} .

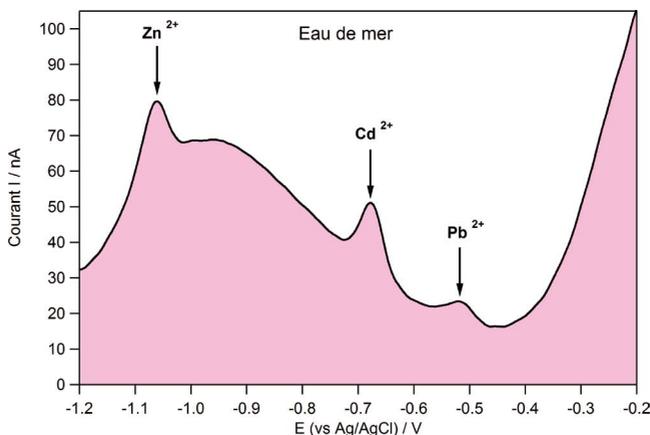


Figure 13 - Polarogramme de l'eau de mer (redissolution anodique).

Par ailleurs, il existe une relation de linéarité entre le courant i et la concentration. Nous invitons le lecteur à se référer à des ouvrages de référence pour plus d'informations concernant les détails de l'équation reliant i à la concentration [9].

(10) La valeur théorique attendue est de $-0,6\text{ V}$ (vs Ag/AgCl). La différence observée est attribuée à l'électrode de référence.

4.3.3. Préparation des solutions filles

Préparer plusieurs solutions filles de concentration croissante en ion cadmium par ajouts successifs (20 μL) de volumes connus de la solution mère S_0 à la solution d'eau de mer. Dans cette étude, dix solutions (X_1 à X_{10}) ont été préparées en ajoutant de 20 à 180 μL de S_0 dans la solution d'eau de mer. Pour cela, on ajoute $\Delta V = 20 \mu\text{L}$ supplémentaires pour chaque solution. La variation de concentration ΔC est donc :

$$\Delta C = \frac{[S_0] \cdot \Delta V}{V} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3} \times 20 \cdot 10^{-6}}{20 \cdot 10^{-3}} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 2,0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Effectuer la redissolution anodique des solutions X_1 à X_{10} dans les mêmes conditions que pour la solution d'eau de mer (sous-paragraphe 4.3.2.).

4.4. Résultats

Les polarogrammes des solutions X_1 à X_{10} sont donnés en figure 14. La courbe $i(-0,672 \text{ V}) = f(n\Delta C)$ présentée en figure 15 (cf. page ci-contre) est ensuite ajustée numériquement par une droite.

On obtient alors que $i = a + b \times n\Delta C$ avec $a = 57 \pm 11 \text{ nA}$ et $b = 38,0 \pm 1,0 \times b \cdot 10^6 \text{ nA} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9990$. Les incertitudes sur l'ordonnée à l'origine et sur la pente sont obtenues pour un intervalle de confiance de 95 %. On obtient ainsi une concentration en cadmium de $1,50 \pm 0,20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec les résultats de la littérature [9].

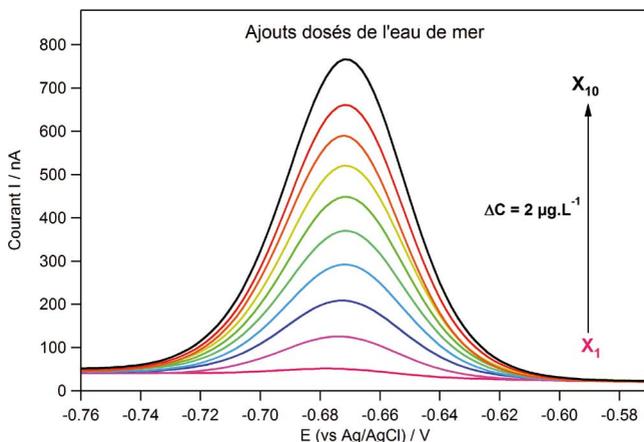


Figure 14 - Polarogrammes des solutions X_1 à X_{10} et de l'eau de mer.

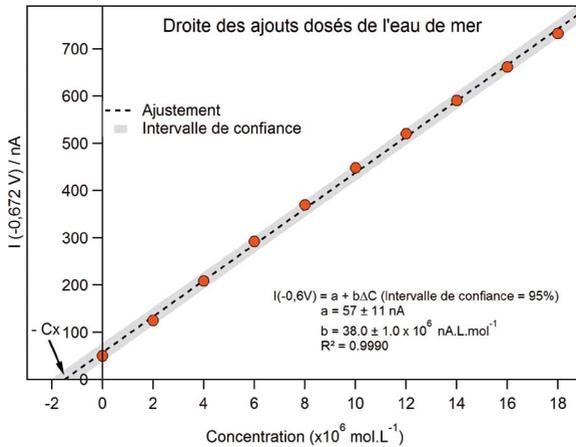


Figure 15 - Droite des ajouts dosés. La courbe en pointillés correspond au meilleur ajustement numérique trouvé et la zone en gris à l'intervalle de confiance de ce dernier pour $P = 95 \%$.

4.5. Conclusion

Cette expérience constitue un exemple de mise en œuvre de la méthode des ajouts dosés à la polarographie. La méthode par ajout successif d'une très petite quantité d'analyte sans modification du volume final a ici été privilégiée. Une très faible concentration en analyte peut donc être détectée grâce à la redissolution anodique et la méthode des ajouts dosés. Le signal de la solution à analyser est dans le domaine de linéarité. La méthode des ajouts dosés peut donc être appliquée directement à la solution à analyser sans dilution.

5. APPLICATION À LA POTENTIOMÉTRIE

5.1. Produits et matériel

5.1.1. Produits

Eau de Badoit dégazée ♦ Solution de NaCl à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ♦ Fluorure de sodium NaF (Cas n° 7681-49-4) ♦ Eau distillée.

5.1.2. Matériel

Une électrode spécifique à fluorure ♦ Une électrode au calomel saturé en KCl ♦ Bêcher de 100 mL en polyéthylène ♦ Agitateur magnétique + barreau magnétique ♦ Une fiole jaugée de 10 mL en polyéthylène ♦ Une pipette jaugée de 20 mL ♦ Une fiole jaugée de 100 mL ♦ Une balance de précision.

5.2. Généralités

Des ions fluorures F^- sont présents dans quelques produits de notre quotidien comme par exemple le dentifrice ou l'eau de Badoit. La concentration en ces ions fluorure peut être déterminée à l'aide d'une électrode spécifique à fluorure (monocristal de fluorure de lanthane LaF_3 dopé avec un fluorure d'europium). La ddp – en présence d'une électrode de référence (ex. : ECS) – se met alors sous la forme $\Delta E = K - 0,059 \times \log [F^-]$ où K est une constante (équation de Nikolskii). La force ionique est maintenue constante par l'utilisation de solution de NaCl $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Le domaine de linéarité de la droite $\Delta E = f(-\log [F^-] = pF)$ est compris entre 0 et 4. Un dosage à l'aide de la méthode de la droite d'étalonnage a permis d'évaluer la teneur en ions fluorure dans l'eau de Badoit à $1,2 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ [7]. La méthode des ajouts dosés se révèle encore ici très intéressante pour les mêmes raisons que dans les cas précédents.

Néanmoins, on ne peut pas dans ce cas tracer directement $\Delta E = f(n\Delta C)$ car il n'y a pas de relation de linéarité entre ΔE et C . En revanche, il existe une relation affine entre ΔE et $\log [F^-]$:

$$\Delta E = K - 0,059 \times \log C_x$$

avec K une constante.

Pour s'affranchir de K on définit alors $\Delta E''$ telle que :

$$\Delta E' = K - 0,059 \times \log \left(\frac{C_a \times n\Delta V + C_x \times V_0}{V_t} \right)$$

$$\Delta E'' = \Delta E' - \Delta E = -0,059 \times \log \left(\frac{C_a \times n\Delta V + C_x \times V_0}{C_x V_t} \right)$$

Par conséquent, en procédant toujours par des ajouts successifs de ΔV et en notant C_a et C_x les concentrations respectives en solution étalon de l'analyte et de la solution inconnue, on a :

$$10^{\left(\frac{\Delta E''}{-0,059}\right)} = \frac{C_a \times n\Delta V}{C_x V_t} + \frac{V_0}{V_t} = \frac{n\Delta C}{C_x} + \frac{V_0}{V_t}$$

On trace donc $10^{\left(\frac{\Delta E''}{-0,059}\right)} = f(n\Delta C)$, la pente de la droite est égale à $1/C_x$. On peut également déterminer C_x en extrapolant la droite précédente à 0. L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses ($n\Delta C)_0$ donne $-C'_x = -\frac{C_x V_0}{V_t}$ [8].

Contrairement au cas de l'absorption et de la fluorescence, on opère par ajouts successifs de très petits volumes (méthode 2, sous-paragraphe 1.3.1.), car la solution de Badoit ne contient que très peu d'ions fluorure. En effet, selon les données écrites sur la bouteille, pour la solution Bd, pF est de l'ordre de 4,2 ce qui se situe déjà en dehors du domaine de linéarité. Il ne faut alors effectuer aucune dilution de cette solution.

Un ajout de petits volumes est alors nécessaire afin de s'affranchir de la dilution et de considérer le volume total constant et égal à V_0 . On obtient donc :

$$10^{\left(\frac{\Delta E'}{-0,059}\right)} = \frac{n\Delta C}{C_x} + 1$$

La pente de la droite $10^{\left(\frac{\Delta E'}{-0,059}\right)} = f(n\Delta C)$ est égale à $1/C_x$, avec C_x la concentration en analyte. On peut également déterminer C_x en extrapolant la droite précédente à 0 si l'ordonnée à l'origine est de 1. L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses $(n\Delta C)_0$ donne alors $-C_x$.

5.3. Mode opératoire

5.3.1. Préparation des solutions mères S_0 et Bd

Peser environ exactement 42 mg de fluorure de sodium NaF ($M = 42,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et les introduire dans une fiole jaugée de 10 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution mère S_0 de concentration en ion fluorure $[F^-]_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Préparer une solution d'eau de Badoit® Bd en introduisant 20 mL de Badoit® dans une fiole jaugée de 100 mL et en ajoutant 5,85 g de NaCl. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de la Badoit®. On obtient alors une solution de Badoit dont la force ionique I est de 1.

5.3.2. Préparation des solutions filles

Préparer plusieurs solutions filles de concentration croissante en ion fluorure par ajouts successifs de 50 μL de la solution mère S_0 à 40 mL de solution Bd. On utilisera de même que précédemment de préférence des micropipettes pour les ajouts et une pipette graduée de 20 mL pour la solution Bd. On obtient alors les solutions suivantes : X_1 (0 μL), X_2 (50 μL), X_3 (100 μL), X_4 (150 μL), X_5 (200 μL), X_6 (250 μL), X_7 (300 μL), X_8 (350 μL), X_9 (400 μL), X_{10} (450 μL) et X_{11} (500 μL). La variation de concentration ΔC est donc :

$$\Delta C = \frac{[S_0] \cdot \Delta V}{V_0} = \frac{1,0 \cdot 10^{-1} \times 0,05}{40} = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Mesurer alors ΔE pour les solutions X_1 à X_{11} .

5.4. Résultats

La solution X_1 (0 μL) ne pouvant pas être utilisée (car la valeur de pF est trop élevée et donc en dehors du domaine de linéarité), on effectue une translation d'échelle et on réalise la méthode des ajouts dosés sur la solution X_2 . Le mode de préparation et

les valeurs de ΔC pour les solutions X_1 à X_{11} sont donnés dans le tableau 4.

	V_0 de Bd (mL)	V de S_0 (mL)	ΔC (mol · L ⁻¹)		V_0 de Bd (mL)	V de S_0 (mL)	ΔC (mol · L ⁻¹)
X_1	40	0	Non prise en compte	X_7	40	0,30	$6,25 \times 10^{-4}$
X_2	40	0,05	0	X_8	40	0,35	$7,5 \times 10^{-4}$
X_3	40	0,1	$1,25 \times 10^{-4}$	X_9	40	0,40	$8,75 \times 10^{-4}$
X_4	40	0,15	$2,5 \times 10^{-4}$	X_{10}	40	0,45	$1,0 \times 10^{-3}$
X_5	40	0,20	$3,75 \times 10^{-4}$	X_{11}	40	0,50	$1,125 \times 10^{-3}$
X_6	40	0,25	$5,0 \times 10^{-4}$				

Tableau 4 - Récapitulatif des concentrations des solutions X_1 à X_{11} et de leur mode de préparation à partir de S_0 et Bd.

La droite $10^{\left(\frac{-\Delta E'}{-0,059}\right)} = f(n\Delta C)$ est présentée en figure 16. Celle-ci est ajustée numériquement par une droite affine avec pour ordonnée à l'origine 1. On obtient alors que $10^{\left(\frac{-\Delta E'}{-0,059}\right)} = a + b \times n\Delta C$ avec $a = 1$ et $b = 5240 \pm 90 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$ (intervalle de confiance de 95 %) avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9990$. On obtient ainsi une concentration en ion fluorure dans la solution X_2 de :

$$1,91 \pm 0,03 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

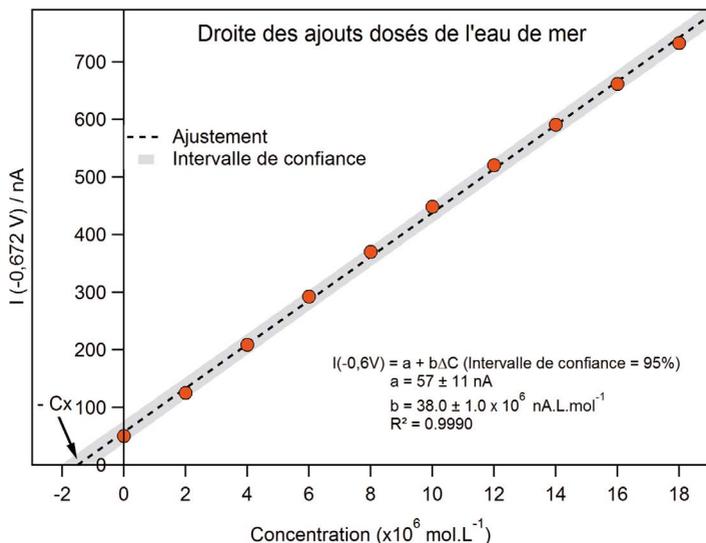


Figure 16 - Droite des ajouts dosés. La courbe en pointillés correspond au meilleur ajustement numérique trouvé et la zone en gris à l'intervalle de confiance de ce dernier pour $P = 95\%$.

Par conséquent, la concentration en ions fluorure dans la Badoit est de :

$$C = C_x - \Delta C = 6,58 \pm 0,11 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,25 \pm 0,02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Cette valeur est en accord avec les indications inscrites sur la bouteille ($1,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) et la méthode de la droite d'étalonnage [7].

5.5. Conclusion

Cette expérience constitue un exemple de mise en œuvre de la méthode des ajouts dosés à la potentiométrie pour laquelle la relation de linéarité est du type $f(S) = k' \cdot C$. De plus, le signal de la solution à analyser est ici encore en dehors du domaine de linéarité. Toutefois contrairement au cas de l'absorption (partie 2) et de la fluorescence (partie 3), aucune dilution de la solution n'est effectuée à cause d'une concentration trop faible en analyte. Pour pallier à ce problème, la méthode des ajouts dosés est alors effectuée sur une solution après ajout d'analyte et non sur la solution à analyser.

Il est par ailleurs à noter que le dosage des ions fluorure peut être effectué sur d'autres eaux minérales telles que l'eau de Quézac ($2,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), l'eau de Saint-Armand ($2,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ou encore l'eau de Vichy Saint-Yorre ($9,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

CONCLUSION

Dans cet article, nous avons donc montré que le dosage par la méthode des ajouts dosés de diverses espèces présentes dans des produits du quotidien pouvait constituer un bon complément de la méthode de la droite d'étalonnage. De plus, cette méthode permet de prendre en compte les effets de matrice, c'est-à-dire les éventuelles perturbations du signal mesuré liées à la présence d'autres espèces physico-chimique dans l'environnement de l'analyte. Il est de plus démontré dans cet article que cette méthode peut être utilisée pour différents types d'analyses tant spectroscopiques que potentiométriques.

REMERCIEMENTS

Nous voudrions remercier Cécile Dumas-Verdes, Rachel Méallet-Renault et Joanne Xie pour leur aide à la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] T.A. Nieman, J. F. Holler et D.A. Skoog, *Principes d'analyse instrumentale*, De Boeck, 2003 (1^{ère} édition).

- [2] J. Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes et M. Thomas, *Analyse chimique quantitative de Vogel*, De Boeck, 2005.
- [3] C. Ducauze, A. Baillet-Guffroy et T.X. Bui, Choix et validation d'une méthode d'analyse.
http://www.agroparistech.fr/IMG/pdf/Choix_et_Validation_Methode-2.pdf
- [4] A. Escalle-Lewis et J. Piard, « Dosage spectrofluorimétrique de la quinine dans le Schweppes® », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 106, n° 944, pp. 599-610, mai 2012.
- [5] J. E. Oreilly, "Fluorescence experiments with quinine", *Journal of Chemical Education*, 52, 9, pp. 610-612, 1975.
- [6] S. Pandey, T. L. Borders, C. E. Hernandez, L. E. Roy, G. D. Reddy, G. L. Martinez, A. Jackson, G. Brown and W. E. Acree, "Comparison of analytical methods: Direct emission versus first-derivative fluorometric methods for quinine determination in tonic waters", *Journal of Chemical Education*, 76, 1, pp. 85-87, 1999.
- [7] R. Gigos, J. Tohier et D. Jalasja, « Électrode à fluorures : des eaux minérales aux pâtes dentifrices », *Bull. Un. Phys.*, vol. 78, n° 664, pp. 1059-1062, mai 1984.
- [8] D. PrévotEAU, F. Brénon-Audat et F. Rafflegeau, *Chimie inorganique et générale. TP commentés*, Dunod, 2001.
- [9] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert et R. Méallet-Renault, *Électrochimie - Des concepts aux applications*, Dunod, 2011 (2^e édition).

**Jonathan PIARD**

Professeur agrégé (PrAg)
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

**Laura NODIN**

Agrégée préparatrice (AgPr)
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

**Franck MAISONNEUVE**

Adjoint technique
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)

**Catherine ADAM**

Technicienne
Département de chimie
École normale supérieure (ENS)
Cachan (Val-de-Marne)