

c - Décaleur d'origine des courants

Le rôle du décaleur d'origine est de compenser (ou annuler) électriquement le courant moyen correspondant à l'intensité limite de diffusion d'une première (ou précédente) espèce, afin d'augmenter la sensibilité de mesure lorsqu'on entre dans la zone de potentiel caractéristique d'une deuxième espèce moins aisément réductible (ou oxydable).

En pratique, l'utilisation de ce dispositif est limitée par l'amplitude des oscillations, proportionnelle au courant continu traversant effectivement l'électrode de travail ; on peut tolérer au maximum un rapport d'intensités de diffusion de 20 environ (nous verrons plus loin que ce rapport est beaucoup plus grand dans les mesures avec tension sinusoïdale surimposée).

Le réglage du décaleur s'effectue de la façon suivante :

- Tracer un polarogramme dans les conditions normales.
- Mesurer l'intensité de diffusion de la première vague.
- Afficher le résultat sur (S 5) et (P 4).
- Choisir le signe du décalage ("-" pour un courant cathodique, "+" pour un courant anodique), par (S 6), ce qui éclaire (L 6) ou (L 7).
- Augmenter la sensibilité : se placer à un potentiel (E_p) correspondant au palier situé entre les 2 vagues, et retoucher éventuellement le réglage de (P 4).
- Augmenter l'amortissement.
- Tracer le polarogramme en partant du potentiel (E_p).

d - Commande de chute de gouttes

Il est possible d'utiliser la commande de chute de gouttes à cadence imposée, pour les mesures en courant continu ; on peut ainsi effectuer des mesures très rapides (en 2 à 3 minutes) ; l'augmentation de la fréquence de chute de gouttes autorisant des explorations à grande vitesse. Bien entendu, la surface des gouttes est alors plus faible, ce qui entraîne une baisse de sensibilité, et il faudra modifier en conséquence la gamme de courant au moyen de (S 15).

Pour le réglage du marteau, opérer de la façon suivante :

- Brancher le cordon d'alimentation du marteau en (J 1 a).

- Placer (S 10) en position de fonctionnement : le témoin (L 8) doit s'éclairer.
- Agir sur (P 5) et (S 11) pour obtenir la fréquence de frappe désirée, en se basant sur la formule gravée au-dessus de (S 11).
- Régler l'intensité de frappe par (P 8) de façon à avoir une chute de gouttes régulière, avec un minimum de vibrations de l'extrémité du capillaire.
- Effectuer la mesure.

Remarques :

- a - Une variation de potentiel entraîne une variation de la cadence naturelle de chute de gouttes (cf. courbes électrocapillaires); le réglage du marteau devra donc se faire dans les conditions de la mesure, en appliquant un potentiel correspondant au plus faible temps de chute naturel.
- b - La fréquence de chute des gouttes étant imposée, la surface des gouttes diminue quand le potentiel croît ; il est donc normal d'obtenir des polarogrammes présentant une pente légèrement négative sur les paliers de sommet de vague ; toutefois, pour des fréquences de chute de gouttes élevées, l'augmentation du courant capacitif compense largement cette diminution de pente.

B - MESURES AVEC SIGNAL SINUSOIDAL SURIMPOSE

a - Fréquence et amplitude du signal alternatif

- La fréquence du signal est réglable entre 3 Hz et 3000 Hz par (S 7) et (P 5) "FREQUENCE". Pour la plupart des mesures, on pourra choisir une fréquence faible (10 à 200 Hz), pour éviter un niveau trop élevé de courant capacitif (nous verrons plus loin que l'utilisation de la détection de phase permet de l'éliminer en principe complètement aux fréquences indiquées ci-dessus). L'emploi de fréquences faibles (3 à 10 Hz) entraîne quelquefois des perturbations dans les mesures, dues à la détection parasite d'une partie du courant continu (dont l'amplitude suit la croissance de la surface de la goutte, et comporte donc une composante périodique) d'autant plus grande que la fréquence de chute de gouttes est plus forte.

Dans le cas où l'espèce étudiée donne une réaction lente à l'électrode, on pourra choisir une fréquence relativement élevée (100 à 300 Hz) ; les fréquences très élevées (500 à 3000 Hz) seront plutôt réservées à des études sur l'adsorption et les phénomènes de double couche. En règle générale, comme nous l'avons signalé au début du chapitre, la fréquence du signal alternatif donnant les meilleurs résultats ne pourra être fixée qu'à la suite d'une expérimentation systématique.

- L'amplitude (niveau) du signal est réglable de façon continue entre 0 et 500 mV comme suit : la gamme choisie par (S 8) est couverte par (P 6) ; le niveau est indiqué par l'instrument (M 1), que l'on aura préalablement commuté par (S) sur la position "NIVEAU  " ; les 100 divisions de (M 1) correspondent à l'échelle totale de la gamme choisie par (S 8) ; le réglage fin s'effectue par la manoeuvre du vernier (P 7).

La meilleure valeur d'amplitude du signal sera choisie après une série de mesures préliminaires ; toutefois, pour dégrossir le réglage, on peut s'appuyer sur le fait que l'intensité de pic est sensiblement proportionnelle à l'amplitude du signal, pour les faibles valeurs ; par ailleurs, le pouvoir de résolution (séparation de pics situés à des potentiels voisins) est d'autant meilleur que l'amplitude du signal est plus faible.

En milieu organique (systèmes lents) on utilisera plutôt des amplitudes relativement élevées (50 à 200 mV), s'il n'est pas nécessaire d'avoir un bon pouvoir de résolution.

b - Angle de phase de démodulation - Mesures à haute sensibilité

Dans les mesures avec tension sinusoïdale surimposée, le vecteur représentatif du courant alternatif traversant le circuit des électrodes est la résultante de deux composantes ayant chacune un décalage de phase propre, par rapport au signal imposé :

- une composante faradique, caractéristique de la réaction électrochimique à l'électrode, dont l'angle de phase par rapport au signal imposé est voisin de 45° , pour un système rapide ;

- une composante capacitive, caractéristique de la capacité de double couche de l'électrode, dont l'angle de phase par rapport au signal imposé est voisin de 90° .

Les circuits de démodulation à phase réglable permettent de mesurer sélectivement les composantes, avec un angle de phase bien déterminé par rapport au signal.

A l'examen de la figure (4), il apparaît que le courant capacitif est complètement éliminé, pour un angle de phase de détection nul, le courant faradique étant alors détecté avec une amplitude $\frac{I_d \text{ max. } \sqrt{2}}{2}$.

Inversement, seul le courant capacitif est détecté pour des angles de phase de -45° ou $+135^\circ$ par rapport au signal alternatif imposé.

Il a été constaté expérimentalement que ces valeurs sont des moyennes ; l'angle de phase des composantes dépend de la fréquence du signal, de la réversibilité ou rapidité de la réaction électrochimique dans le cas du courant faradique et des impédances diverses présentes dans le circuit ; dans certains cas il se produit des rotations de phase parasites (emploi de potentiostats à constante de temps trop grande, fréquence élevée du signal). On mentionnera aussi que des anomalies ont été observées dans les mesures en milieu anhydre, peut-être dues à des phénomènes de nature inductive au niveau des électrodes, ou à l'influence de la faible conductivité du milieu.

Le réglage d'angle de phase de démodulation s'effectue par le commutateur (S 9), et le potentiomètre (P 9), à affichage numérique de précision. On obtient ainsi un réglage continu de l'angle de phase de détection, entre $- 50$ et $+ 150$ grade ($- 45^\circ$ à $+ 135^\circ$).

Nous indiquons plus loin comment doit s'exécuter ce réglage, en fonction du type des mesures effectuées (chap. V, (5°)).

c - Fréquence de chute de gouttes

Afin d'éviter les phénomènes de battement, il est indispensable que la fréquence de chute des gouttes de mercure soit un sous-multiple entier de la fréquence du signal alternatif imposé, ce que l'on obtient au moyen d'un diviseur de fréquence, réglable par le commutateur (S 11). Les réglages du marteau s'effectuent de la façon indiquée en V (4°) A - d.

Dans certains cas, on peut observer des perturbations régulières sur les courbes, provenant d'un battement entre la fréquence de chute de gouttes, et les signaux parasites à la fréquence du réseau d'alimentation (50 Hz).

Ces perturbations risquent particulièrement de se produire quand on utilise un potentiostat autre que le type PRT 30-01 dans une ou plusieurs des conditions suivantes :

- Mesures avec tension alternative de fréquence faible, ou très proche de celle du secteur et de ses harmoniques (50 Hz, 100 Hz, 150 Hz... etc.).
- Cellule de mesure non blindée et utilisation d'une gamme de courant très sensible.
- Solution à mesurer très peu conductrice.
- Fluctuations rapides de la fréquence du secteur.

- Fréquence de chute de gouttes élevée.

Le choix de la fréquence de chute de gouttes est fonction des conditions de mesure : on utilise en général une fréquence faible (période t : 1 à 5 secondes) pour obtenir une forte sensibilité ou en milieu organique.

Pour les essais de routine effectués en série, on pourra choisir des fréquences relativement élevées (période t : 0,1 à 1 s), qui permettent des explorations rapides et diminuent ainsi la durée des mesures.

Bien entendu, la fréquence de chute des gouttes, et la hauteur de mercure ne devront pas être modifiées au cours d'une série de mesures quantitatives comparatives.

d - Amortissement

Comme en polarographie continue, un certain amortissement est nécessaire pour diminuer l'amplitude des oscillations de courant dues à la croissance des gouttes. Toutefois, ce réglage est ici plus critique, car un amortissement trop élevé entraîne non seulement un déplacement des potentiels de sommet de pics, mais aussi une diminution sensible de leur hauteur.

Le réglage s'effectue comme en polarographie à courant continu (cf. V (A-a, page V-5) ; il ne devra pas être modifié au cours d'une série de mesures quantitatives comparatives.

5° - EXECUTION DE MESURES PARTICULIERES, AVEC SIGNAL SINUSOIDAL SUR-IMPOSE

A - ESPECES PRESENTES A L'ETAT DE TRACES

Une très grande sensibilité (10^{-7} à 10^{-8} M pour un système rapide) peut être obtenue dans le dosage des traces, sous réserve d'opérer dans les conditions de mesure suivantes :

- Emploi d'un potentiostat type PRT 30-01 et d'un stand de mesure type CPR équipé d'un capillaire en parfait état.

- Fréquence de chute des gouttes faible.

- Vitesse d'exploration faible.

- Fréquence du signal faible (10 à 50 Hz), surtout dans les conditions où la capacité de double couche atteint une valeur élevée.

- Angle de phase de démodulation réglé de façon à éliminer complètement

la composante capacitive du courant alternatif mesuré.

La mesure pourra être conduite de la façon suivante :

a - Tracer un polarogramme à sensibilité moyenne, avec un angle de phase de démodulation de zéro grades (gamme ± 50 grades).

b - Repérer sur la courbe le potentiel (E_m) correspondant à une amplitude minimale de courant ; s'assurer que cette valeur d'intensité résiduelle correspond à un courant de nature purement capacitive (en vérifiant par exemple qu'elle se retrouve dans une mesure effectuée sur l'électrolyte support seul dans les mêmes conditions).

c - Afficher E_m par (P 1) et (P 11). Augmenter la sensibilité par (S 15) "GAMME", et annuler le courant résiduel en manoeuvrant doucement (P 9).

d - Tracer le polarogramme définitif, après avoir augmenté éventuellement l'amortissement.

Remarques :

- à très haute sensibilité, il peut quelquefois se produire des phénomènes de battement entre la fréquence de chute de gouttes et les signaux parasites à 50 Hz (voir V, page V-10). Si la fréquence du secteur est stable, on peut facilement les éliminer en modifiant très légèrement la fréquence du signal.

- la purification de l'électrolyte support devient souvent nécessaire pour les dosages de traces ; elle sera avantageusement conduite par électrolyse à potentiel imposé sur nappe de mercure, en utilisant le potentiostat du polarographe.

B - ESPECES ELECTROACTIVES A DES POTENTIELS VOISINS

Le meilleur pouvoir de résolution (25 à 50 mV) sera obtenu dans les conditions suivantes :

- a - Amplitude du signal alternatif faible (1 à 10 mV).
- b - Etalement maximum de l'axe des potentiels (20 mV/cm).
- c - Vitesse d'exploration lente.
- d - Amortissement faible, pouvant être autorisé par le choix de fréquences de chute des gouttes assez rapides.

Dans les cas les plus défavorables (concentrations différentes pour les deux espèces, systèmes lents), on peut améliorer le pouvoir de résolution en agissant sur l'angle

de phase de démodulation ; en effet, l'angle de phase du courant faradique dépend de la cinétique de réaction à l'électrode, et il est rare de trouver deux espèces différentes ayant des processus identiquement réversibles.

Par un réglage judicieux de l'angle de phase de détection, on peut ainsi atténuer ou dilater un pic au profit ou au détriment d'un autre pic situé à un potentiel très proche. Bien entendu, ce réglage n'est possible que dans les cas où le courant capacitif n'est pas gênant, c'est-à-dire, généralement, pour des concentrations supérieures à 10^{-5} M.

C - RAPPORT ELEVE D'INTENSITES DE DIFFUSION

Lorsque l'on veut mesurer le pic correspondant à une espèce, en présence d'une autre espèce plus concentrée et électroréductible (ou oxydable) à un potentiel moins élevé en valeur absolue, on peut généralement tolérer un rapport d'intensités de 100 environ dans les cas les moins favorables, et de 1000 dans les cas favorables (20 pour les mesures en courant continu avec emploi du décaleur de courant).

La limitation du rapport admissible est due essentiellement à une détection partielle de la composante périodique du courant continu qui est très élevée dans la zone de potentiel correspondant au palier de réduction de l'espèce la plus concentrée ; en effet, ce courant fluctue quand les gouttes de mercure grossissent suivant une relation de la forme $I = f(t^{2/3})$, dont le développement en série de Fourier donne des termes en $f[\sin(n\omega t + \phi)]$ de forme sinusoïdale, et donc détectés.

Les meilleures conditions de mesures dans le cas de rapports élevés de concentrations seront donc les suivantes :

- a - Fréquence de chute de gouttes lente.
- b - Fréquence du signal surimposé le plus élevé possible.
- c - Amplitude du signal le plus élevée possible, compatible avec une séparation correcte.
- d - Exploration lente.
- e - Détection de phase, dont le meilleur réglage sera déterminé par l'expérience.
- f - Hauteur de mercure amenant une surface maximum des gouttes, compte-tenu de leur fréquence de chute.

Remarques importantes :

- a - Comme dans les séparations délicates, l'utilisation d'un angle de phase de démodulation bien déterminé peut entraîner l'atténuation du pic de l'espèce la plus concentrée, au profit de celui de l'espèce peu concentrée, rendant ainsi possibles les mesures quantitatives, avec un rapport de concentrations très élevé.

b - Dans certains cas, il peut devenir nécessaire de compenser une partie du courant continu, dont le niveau élevé pourrait provoquer la saturation des amplificateurs de l'unité UAP 3. Pour effectuer cette compensation, on agira sur le décaleur de courant continu, en réglant (S 5) (S 6) et (P 4) de façon à avoir une indication faible ou nulle.

D - MESURES TENSIOAMPEROMETRIQUES (tensammetry)

La tensioampérométrie est l'étude des phénomènes d'adsorption et de désorption aux électrodes d'espèces à tension superficielle élevée dans un électrolyte approprié. Ces phénomènes se traduisent par des variations brutales de la capacité de double couche, et les courbes tracées, avec tension sinusoïdale surimposée présentent deux pics dont les potentiels de sommet sont symétriques par rapport au maximum électrocapillaire. La forme et les potentiels de ces pics sont caractéristiques de la nature (gros-seur de la molécule) et de la concentration de l'espèce tensio-active présente. Dans certains cas (macromolécules) la sensibilité est très élevée (10^{-7} M).

Pour ce type de mesures, il peut être intéressant d'utiliser des fréquences élevées ($F > 100$ Hz), et un angle de phase de démodulation compris entre 100 et 150 grades ; il est possible par ce dernier réglage d'atténuer ou même de supprimer complètement un éventuel courant faradique ; les courbes sont alors uniquement représentatives des variations de capacité de double couche.

6° - PREMIERS ESSAIS PRATIQUES DE L'ENSEMBLE

Les nombreuses possibilités de l'ensemble rendent nécessaire la présence d'un grand nombre d'organes de réglages ; les premiers essais devront être effectués dans le but de bien les connaître, en suivant les indications données dans la présente notice.

L'utilisateur pourra par exemple, dans un premier temps, effectuer des mesures sur une solution de $Pb^{++} 10^{-3}$ M et $Cd^{++} 10^{-3}$ M dans HCl 0,1 N, en polarographie à courants continu et alternatif, en étudiant l'influence des divers paramètres ; il sera ensuite intéressant de refaire les mesures après dilution de cette solution. Par ailleurs, l'utilisateur pourra reproduire une partie des courbes présentées dans la communication citée en référence (4).

7° - CAS DE LA VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE, EMPLOI D'ELECTRODES SOLIDE

Le tracé des courbes intensité-potentiel avec exploration cyclique permet les études cinétiques de réactions aux électrodes ainsi que la détermination de potentiels caractéristiques, ou la mise en évidence de processus de corrosion électrochimique sur des échantillons métalliques ; ce type de mesures peut être effectué avec l'ensemble PRG 3, en courant continu ou alternatif, en opérant comme pour une étude polarographique. Le commutateur (S 2) fixe le mode d'exploration (voir chapitre III, ci-dessus) ; l'enregistreur (type EPL 2) se comporte en traceur X-Y, avec ou sans arrêt automatique.

L'emploi d'électrodes solides nécessite la mesure de courants d'intensité assez élevée; si celle-ci dépasse 5 mA, on peut utiliser un tiroir multiganmes sur l'enregistreur ; ce tiroir fait office d'atténuateur et permet la mesure de courants jusqu'à 50 mA (limite de saturation des amplificateurs de l'unité type UAP 3). Si la surface de l'électrode est telle, que le courant dépasse 50 mA, l'unité type UAP 3 ne sera plus utilisée que comme organe pilote, en liaison avec le flanc pilote de l'enregistreur, les autres éléments étant ceux d'un ensemble potentiostatique classique (potentiostat type PRT 20-2 XM ou XZ, milliampèremètre type MAR 242, millivoltmètre type S 70 ASR ou S 6 RZ, amplificateur logarithmique type Logalex).

8° - TITRAGES AMPEROMETRIQUES

L'ensemble type PRG 3 peut être utilisé en traceur de courbes de titrages ampérométriques en courant continu ou alternatif. Ce type de mesures s'effectue à un potentiel constant, fixé par (P 1) (le potentiomètre (P 11) étant réglé sur "0"). Le commutateur (S 2) est laissé sur la position "0" et la mise en route du papier est commandée directement sur l'enregistreur. Les autres réglages s'effectuent comme pour la polarographie.

L'addition de réactif titrant se fait volumétriquement ou coulométriquement ; dans le premier cas, il est avantageux d'utiliser la burette à piston électronique type ELECTROBURAP, commandée par les impulsions du moteur de l'enregistreur type EPL 2, ce qui assure une parfaite correspondance entre la longueur de papier déroulé et le volume de réactif écoulé.

Dans le cas d'un titrage coulométrique, on pourra utiliser le chronoampérostat type CE-AMD 3 ou le convertisseur fréquence-intensité type CFI, dans lequel la génération coulométrique est directement commandée par l'enregistreur type EPL 2.

Il est possible de provoquer l'arrêt automatique des titrages, par l'emploi de l'unité d'adaptation polyfonctionnelle type UAPF, équipée des tiroirs TIAS et TIPC.

Remarque importante : Titrages ampérométriques en courant alternatif

Ce type de titrage n'a pas été décrit à notre connaissance ; il semble cependant posséder un avantage sur les titrages ampérométriques classiques de par la sélectivité obtenue ; en effet, la mesure des variations de concentration d'une espèce ne risque pas d'être entachée d'erreur par la présence d'une autre espèce plus facilement réductible ou oxydable à l'électrode, à condition toutefois de fixer avec précision le potentiel de l'électrode de mesure, après l'avoir déterminé par une exploration potentiocinétique préliminaire. La stabilité de ce potentiel est assurée par le montage à trois électrodes.

VI - ANOMALIES DE FONCTIONNEMENT

1° - Courbes présentant des irrégularités

Vérifier :

- L'absence de faux contact ou coupure intermittente dans les connexions, les électrodes de mesure et le potentiomètre pilote (P 11).

- L'absence d'entrée en oscillation du potentiostat (voir pages V-2 et suivantes).

S'assurer de la régularité de chute des gouttes de mercure, dans le domaine de potentiel étudié, en observant la formation des gouttes à l'orifice du capillaire (utiliser éventuellement une loupe) ; un débit irrégulier peut être dû à une ou plusieurs des causes suivantes :

a - Capillaire encrassé (voir ANNEXE) : procéder à son nettoyage ou à son remplacement ; il est quelquefois suffisant d'augmenter fortement la pression de mercure, en amenant le réservoir à sa hauteur maximum.

b - Exploration atteignant des potentiels fortement négatifs ou positifs, ou très proches du potentiel de réduction ou d'oxydation ("murs") de l'électrolyte-support ou du solvant : diminuer la hauteur de mercure, utiliser une fréquence de chute de gouttes faible, et par-là faire le réglage de l'intensité de frappe du marteau.

Dans certains cas, on sera amené à utiliser des capillaires de très faible diamètre (0,02 à 0,04 mm).

c - On a constaté, en traçant des courbes électrocapillaires avec signal alternatif surimposé, que la chute des gouttes peut être perturbée à certains potentiels, pour des fréquences et amplitudes de signaux bien déterminées (4) (5), ces irrégularités sont probablement dues, au moins en partie, à des actions d'origine hydrodynamique au niveau des gouttes ; on peut y remédier en modifiant les conditions de mesure (augmentation de la fréquence et/ou diminution de l'amplitude du signal sinusoïdal, augmentation de la cadence de chute des gouttes).

d - Si les irrégularités sont périodiques et reproductibles le long d'une partie du domaine de potentiel exploré, il s'agit probablement d'un phénomène de battement dû à des signaux parasites en provenance du secteur, dont la fréquence présente un rapport fractionnaire avec la fréquence de chute des gouttes ; ces battements pourront être supprimés facilement (voir p. V-10 (c), et V-12 "Remarques").

2° - Absence de déviation ou blocage en fin d'échelle du scripteur de l'enregistreur

- S'assurer de l'absence de coupure dans le circuit de mesure et les divers circuits d'interconnexion (voir chapitre IV).
- Contrôler l'écoulement des gouttes de mercure.
- Modifier éventuellement la position du commutateur (S 15) de "gammes".
- Vérifier que le réglage "CORRECTION DE PHASE" du potentiostat (cas du type PRT 30-01) n'entraîne pas l'entrée en oscillation des amplificateurs (voir pages V-2 et suivantes).

3° - Divers

L'ensemble est entièrement équipé de semiconducteurs et circuits intégrés au silicium, rendant toute panne d'origine électronique très improbable. En cas d'anomalie de fonctionnement, on peut toutefois vérifier la bonne marche des différents appareils et organes en remplaçant la cellule de mesure par une cellule fictive, constituée par une résistance de précision de valeur comprise entre 100 k Ω et 1 M Ω , branchée entre la borne (J 2 a) "ELECTRODE DE TRAVAIL" de l'unité UAP 3, et les bornes "ELECTRODE DE COMMANDE" et "ELECTRODE AUXILIAIRE" du potentiostat réunies. On doit alors mesurer des valeurs de courant continu reliées, suivant la loi d'Ohm, au potentiel continu imposé, ou des intensités alternatives proportionnelles à l'amplitude du signal sinusoïdal, pour un angle de phase de démodulation de zéro grades.

En cas d'anomalies constatées sur le potentiostat ou l'enregistreur, se reporter aux notices d'utilisation respectives de ces appareils.

LE POTENTIOSTAT UTILISE AVEC L'ENSEMBLE PRG 3 DOIT OBLIGATOIREMENT ETRE MUNI DE SON BOUCHON DE COURT-CIRCUIT SUR LA PRISE "mA-METRE".

Etant donné la stabilité des éléments utilisés, l'unité type UAP 3 ne doit présenter aucune dérive de zéro et aucun défaut d'étalonnage, ce qui rend superflus les réglages extérieurs correspondants.

Si toutefois l'anomalie constatée subsiste après les différentes vérifications, il est préférable de nous retourner l'appareil, dont le dépannage ou l'étalonnage n'est pas du ressort d'un radio-électricien ou d'un électronicien même qualifié. Préciser alors de façon détaillée la panne constatée et les conditions d'utilisation correspondantes de l'ensemble.

NOS LABORATOIRES D'ESSAIS ET DE RECHERCHES SONT A VOTRE DISPOSITION POUR ETUDIER LES PROBLEMES PARTICULIERS POUR LESQUELS LES INDICATIONS CONTENUES DANS CETTE NOTICE NE SERAIENT PAS SUFFISANTES.

ANNEXE - Entretien des capillaires

L'excellent état de propreté des capillaires est une condition essentielle de bon fonctionnement de l'ensemble ; la durée de vie d'un capillaire peut être très longue, à condition d'observer certaines règles d'utilisation, d'entretien, et de stockage.

a - Utiliser du mercure de haute pureté, exempt de toutes traces de métaux amalgamés, poussières ou graisses ; après emploi, le mercure récupéré doit être nettoyé, filtré, et distillé (on peut éventuellement utiliser un oxygénateur qui permet l'oxydation des métaux amalgamés ; les oxydes formés sont insolubles dans le mercure et on peut facilement les séparer par filtration sur un filtre spécial à siphon et joint en or (1)).

b - Veiller à maintenir constamment le réservoir de mercure dans une position surélevée par rapport au capillaire, afin d'éviter les entrées d'air ou de solution par siphonnage ou capillarité ; pour la même raison, on laissera l'extrémité du capillaire à l'air libre lors de sa mise en place, jusqu'à écoulement normal du mercure par l'orifice inférieur.

c - Lors d'une mesure, veiller à ne pas imposer à l'électrode à gouttes un potentiel entraînant l'oxydation du mercure, dans le milieu considéré ; il est par ailleurs recommandé, après une série de mesures, de tremper l'extrémité du capillaire dans de l'eau permutée en laissant le mercure s'écouler librement pendant quelques minutes. Fermer ensuite le robinet de mercure, et laisser le capillaire dans cette position pendant toute la période d'inutilisation.

d - Conserver les capillaires de rechange à l'abri des poussières, en les plaçant dans des récipients secs et étanches (sachet en polyéthylène à fermeture étanche). Eviter tout contact pouvant entraîner leur obstruction (passage d'un doigt ou d'un papier fibreux sur la face inférieure...).

e - Méthode de nettoyage des capillaires

Il est souvent suffisant d'appliquer une forte pression (3 à 10 kg) ou un vide poussé à l'orifice du capillaire, pour le débarrasser des espèces ayant provoqué son encrassement. Cette opération peut toutefois être suivie de rinçages à l'acide nitrique au 1/10, puis à l'eau permutée, puis à l'alcool pur, après branchement à une bonne prise de vide ; on placera ensuite le capillaire dans une étuve à température modérée, jusqu'à séchage complet.

(1) Nous pouvons éventuellement fournir un tel système. Documentation et prix sur demande.

CAPILLAIRES POLAROGRAPHIQUES

Diamètre extérieur 4 mm
Longueur totale 200 mm

T Y P E	Couleur	Diamètre Microns	Longueur de la partie capillaire mm	Temps moyen de chute de goutte (1) Secondes
CMT 10/68	Bleu	60 à 80	100	2
CNM 20/68	Bleu	60 à 80	200	4
CMT 5/24	Rouge	20 à 40	50	8
CMT 10/24	Rouge	20 à 40	100	16
CNM 20/24	Rouge	20 à 40	200	32

(1) En circuit ouvert, pour une hauteur de mercure de 500 mm par rapport à l'extrémité inférieure du capillaire, immergée dans de l'eau permutée.

VII - BIBLIOGRAPHIE

- (1) La polarographie potentiostatique à trois électrodes :
J. TACUSSEL,
B. S. C. F. 1966, n° 3, p. 811-8 ;
- (2) a - Polarography :
I. M. KOLTHOFF et J. J. LINGUANE,
2ème édition, Volume 2, Interscience Publishers, New York 1952 ;
b - Alternating current polarography and tensammetry :
B. BREYER et M. M. BAUER
Interscience Publishers, New York 1963 ;
- (3) "A. C. polarography and regulated techniques"
D. E. SMITH and others
Electroanalytical Chemistry, Vol. 1, p. 1-155,
Marcel Dekker, Inc., New York, 1966.
- (4) A versatile apparatus for three electrodes A. C. and D. C. polarography and drop-time measurements (*)
J. TACUSSEL,
Communication présentée au 19ème Congrès du C. I. T. C. E., Détroit (U. S. A.) 1968,
Extended Abstracts (Sept. 1968), p. 189-192 ;
- (5) Phénomènes de résonnance observés en courant alternatif dans les cellules polarographiques,
D. LAFORGUE - KANTZER et M. MUXART,
Electrochemica Acta 1964, 9, p. 151-70.

(*) Un tiré à part de ce texte, ainsi que la version française revue et augmentée, sont joints à la présente notice.

FIGURE 2a

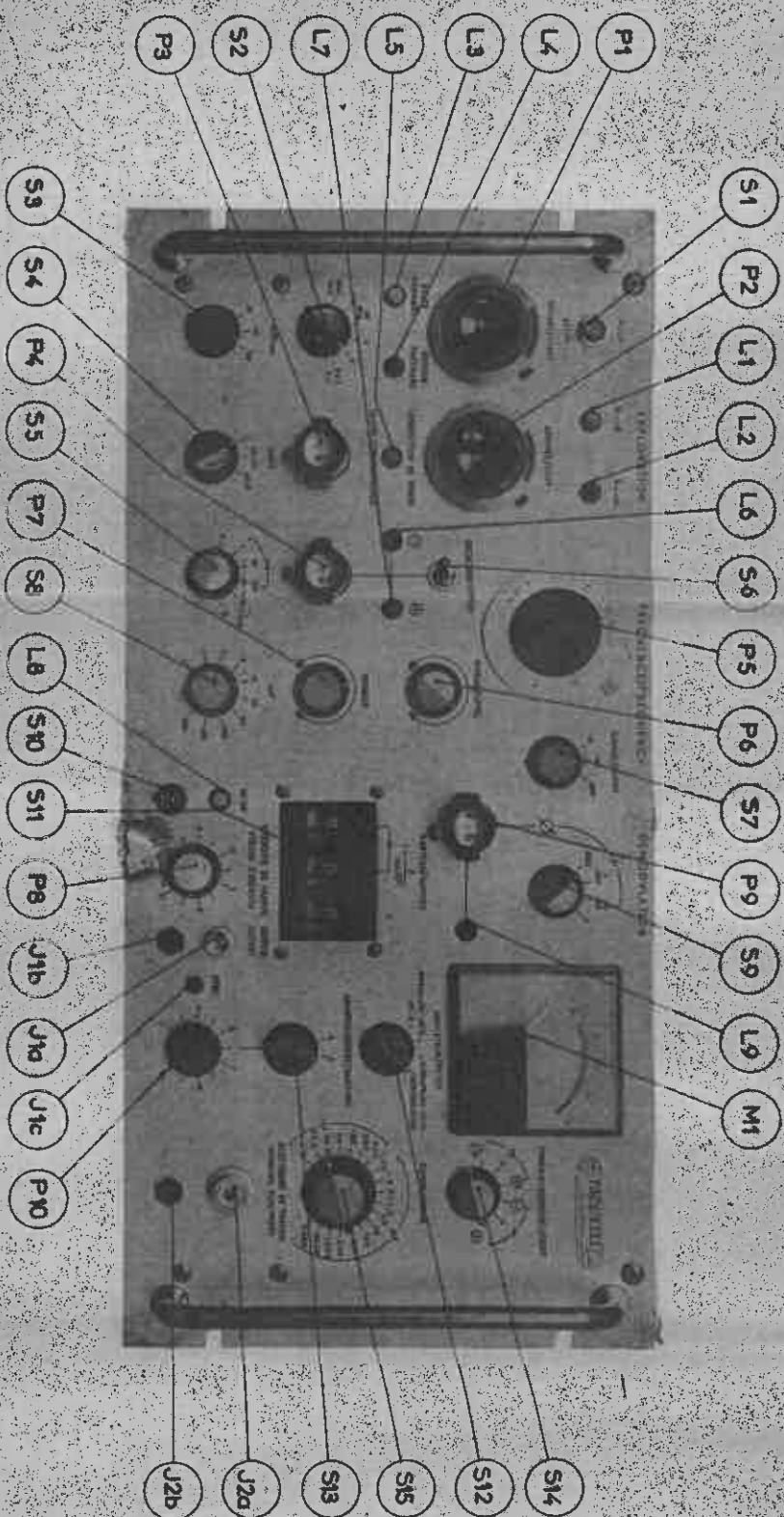
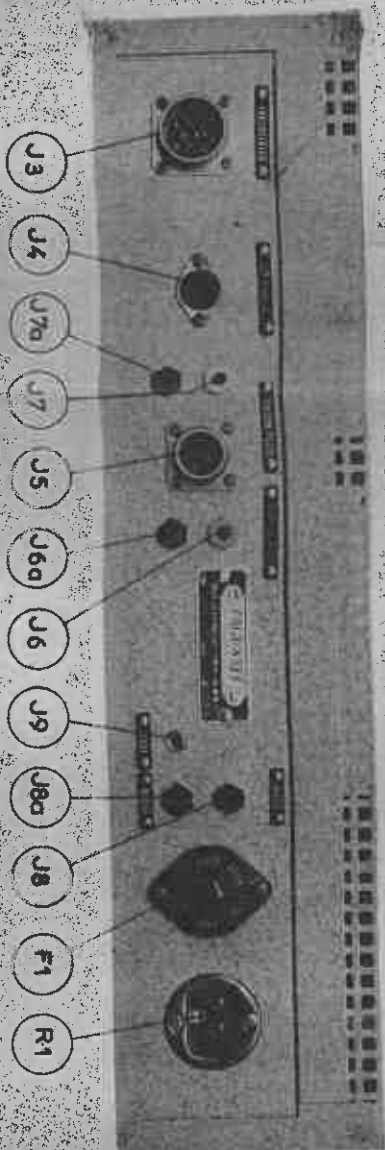


FIGURE 2b



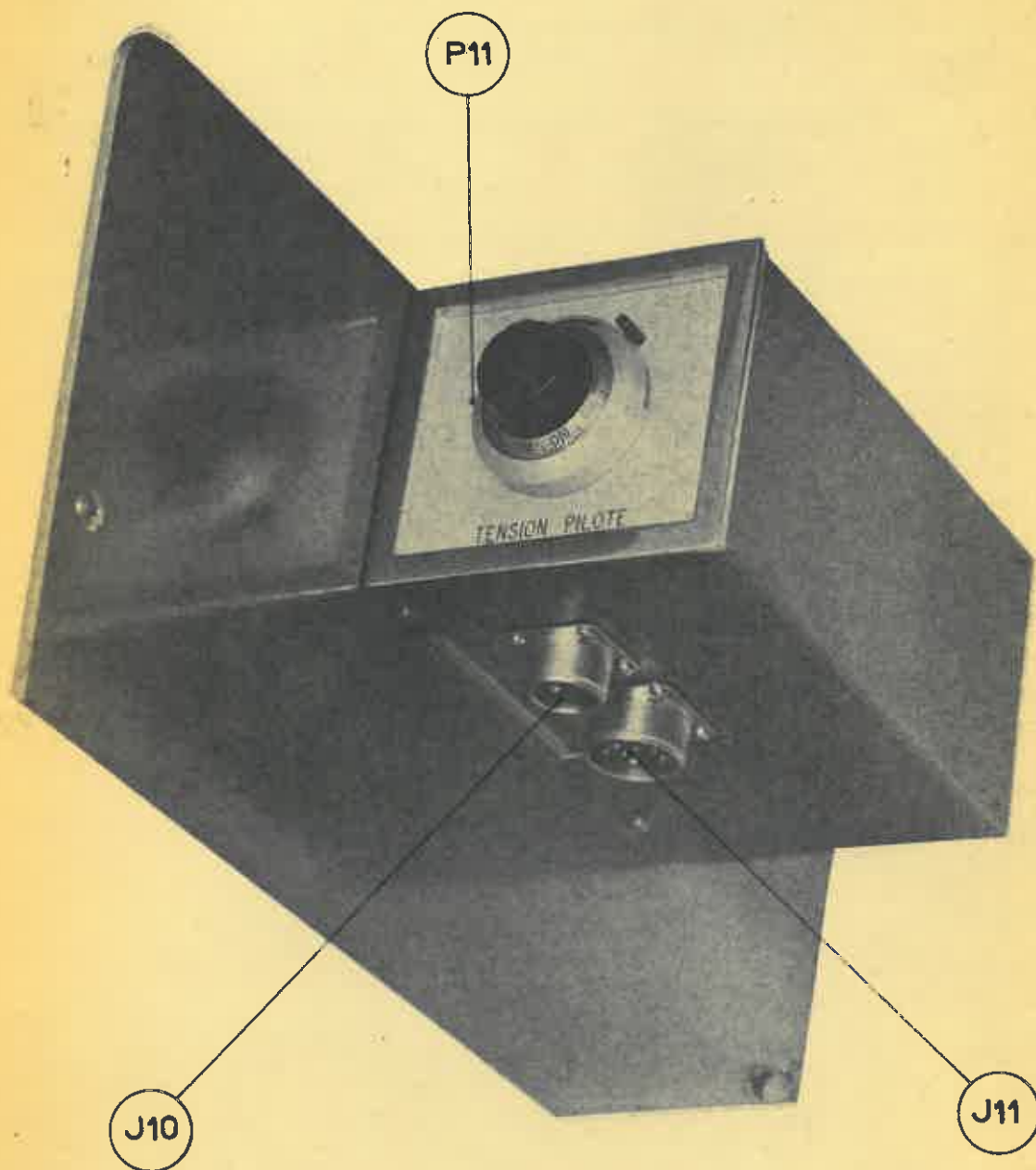
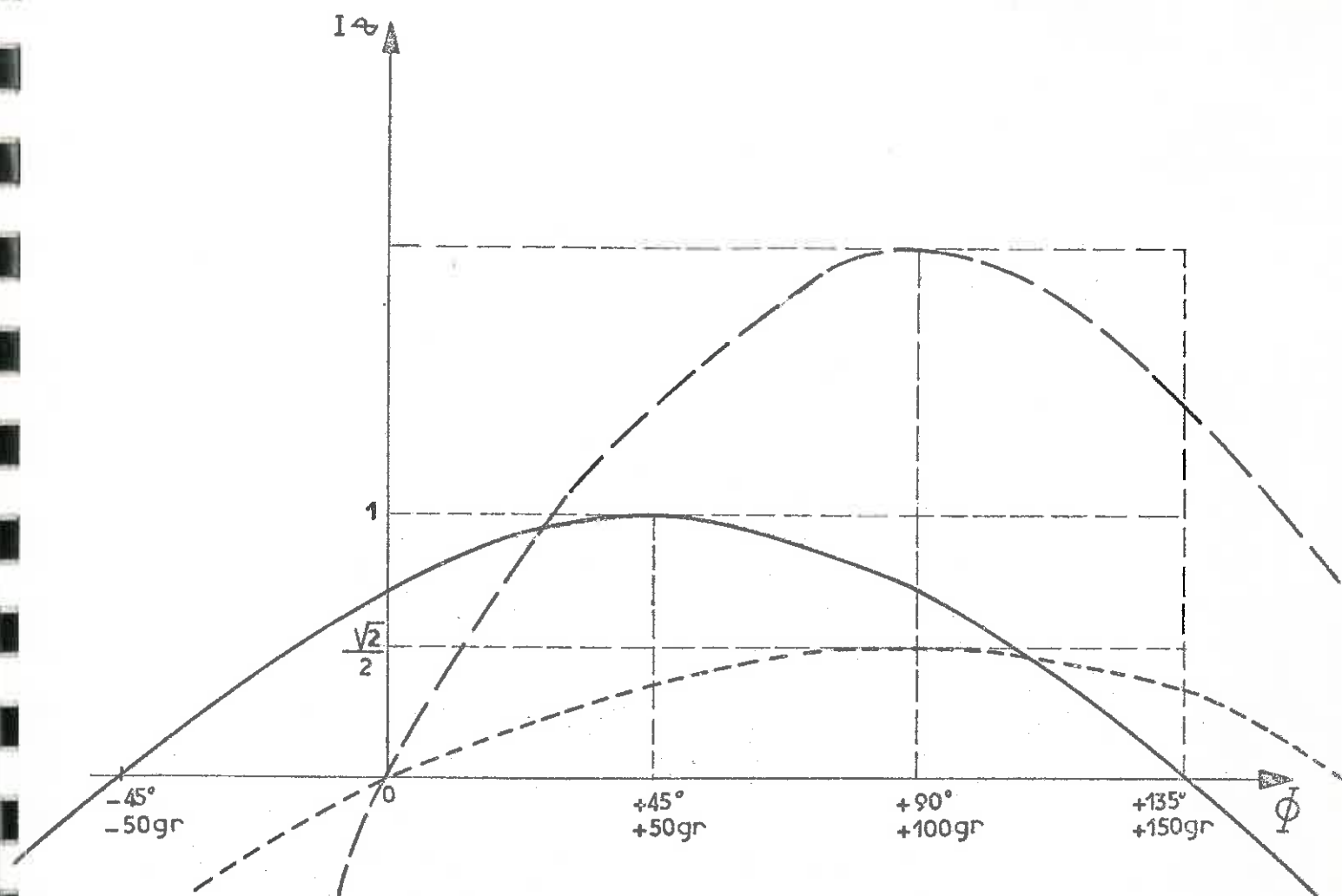


FIGURE 3



Variation théorique des courant détectés en fonction de l'angle de phase de détection.

- : courant faradique
- - - : courant capacitif ou tensioampérométrique à forte sensibilité
- - - - : courant capacitif ou tensioampérométrique à faible sensibilité

figure 4