

ÉTUDE DE DEUX PARAMETRES IMPORTANTS DU PROCESSUS ANALYTIQUE.

M.DALIMI, C.Hubert, A.Breuer, Ph. Hubert

Laboratoire de Chimie Analytique, Institut de Pharmacie, Université de Liège, B 36, B-4000 Liège, Belgique.

OBJECTIF

L'octanoate d'étain est largement utilisé comme catalyseur lors de la production de polymère tel que le polydiméthylsiloxane. Afin d'évaluer l'influence du rapport Sn(II)/Sn(IV) sur son pouvoir catalytique, une méthode peu coûteuse basée sur la polarographie impulsionnelle différentielle a été développée. Dans ce cadre, deux paramètres du processus analytique ont fait l'objet d'un développement approfondi : l'influence de l'extraction liquide/liquide sur le rapport Sn(II)/Sn(IV) ainsi que l'influence du pH sur l'intensité de la réponse de l'étain stannique.

PARTIE THEORIQUE

L'espèce active du catalyseur est l'ion stanneux. La principale difficulté rencontrée lors de son utilisation, réside dans le fait que cet ion peut être relativement rapidement oxydé sous forme d'ions stanniques, notamment par l'intermédiaire de l'oxygène contenu dans l'air ou dans le milieu réactionnel. Ceci pouvant alors conduire à une perte d'activité du catalyseur.

Par conséquent, les ions stanniques apparaissent comme une impureté qui doit être dosée spécifiquement des ions stanneux. En effet, il est plus commode de doser un élément qui apparaît que de suivre la disparition progressive d'un autre. En d'autres termes, il est plus aisé de doser l'apparition d'étain (IV) plutôt que la disparition de l'étain (II).

PARTIE EXPERIMENTALE

1) EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE :

Afin de permettre l'évaluation du rapport Sn(II)/Sn(IV) dans l'octanoate d'étain par polarographie, il nous est nécessaire d'extraire les espèces ioniques d'étain dans une phase aqueuse et ce, sans en changer le rapport.

Pour ce faire un dispositif d'extraction particulier (Fig. 1.) a été utilisé. Un barbotage d'azote assure la mise en contact intime des deux phases tout en assurant l'instauration d'une atmosphère inerte dans le système d'extraction. Ceci afin de permettre de garder le rapport Sn(II)/Sn(IV) inchangé.

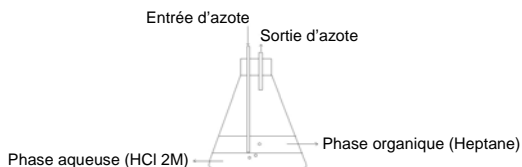


Fig. 1. Schéma du dispositif permettant l'extraction liquide/liquide sous Azote

La vérification du rendement d'extraction passe par l'analyse d'une solution d'étain stannique à une concentration finale de 25 ppm. Cette concentration est représentative de l'intervalle de dosage (niveau central) qui sera considéré lors de la validation de la méthode. Pour ce faire, deux aliquotes d'une même solution aqueuse d'Sn(IV) sont analysés après le processus d'extraction ainsi que directement (sans extraction). En voici les résultats :

Intensité moyenne Sn(IV) – non extrait (n=3) : 87,8 nA
 Intensité moyenne Sn(IV) – extrait (n=3) : 88,6 nA
 Recouvrement (%) : **100,9 %**

La vérification d'une éventuelle modification du rapport Sn(II)/Sn(IV) dû à l'extraction est quant à elle évaluée par l'intermédiaire d'une solution d'étain stannique à une concentration de 250 ppm. Nous avons observé l'évolution de la réponse en Sn(IV) sur deux aliquotes d'une même solution aqueuse d'Sn(II) avec ou sans processus d'extraction. Un recouvrement moyen de **98,6 %** (n = 5) a été obtenu.

Nous pouvons donc conclure que le processus d'extraction permet une extraction quantitative et que celle-ci ne provoque pas de modification significative du rapport Sn(II)/Sn(IV).

pH	9,01	9,19	9,42	9,62	9,83	10,01
Intensité du pic d'Sn (IV) (nA)	14,10	21,40	21,52	22,80	25,39	25,48
	19,20	22,31	23,15	22,72	24,32	27,22
	20,64	21,12	21,91	22,41	24,96	26,75
	20,52	21,00	21,53	22,89	24,70	26,76
Moyenne (nA)	18,62	21,46	22,03	22,7	24,84	26,55
Ecart-type (nA)	2,66	0,5	0,87	0,18	0,39	0,65

Tableau 1. Résultats de l'influence du pH sur l'intensité de la réponse du pic d'Sn (IV) à 10 ppm.

pH	8,99	9,2	9,39	9,63	9,84	10,02
Intensité du pic d'Sn (IV) (nA)	43,23	51,67	58,13	66,93	74,56	72,42
	49,46	53,44	58,88	67,62	76,53	67,42
	46,71	52,75	57,99	66,50	75,42	74,31
	46,42	52,94	56,95	65,88	74,05	76,99
Moyenne (nA)	46,45	52,75	57,99	66,73	75,14	74,57
Ecart-type (nA)	2,21	0,57	0,68	0,63	0,94	2,30

Tableau 2. Résultats de l'influence du pH sur l'intensité de la réponse du pic d'Sn (IV) à 25 ppm.

pH	8,98	9,21	9,43	9,63	9,77	10,05
Intensité du pic d'Sn (IV) (nA)	78,64	97,35	110,1	119,0	125,4	132,9
	79,28	92,38	113,9	114,6	NA	133,7
	77,97	93,28	102,3	120,8	124,4	125,1
	76,82	92,83	105,5	115,9	122,8	134,7
Moyenne (nA)	78,18	93,86	107,9	117,6	124,2	131,6
Ecart-type (nA)	0,91	1,98	4,41	2,45	1,07	3,8

Tableau 3. Résultats de l'influence du pH sur l'intensité de la réponse du pic d'Sn (IV) à 50 ppm.

2) INFLUENCE DU pH SUR L'INTENSITE DE LA REPOSE D'ETAIN (IV):

L'objectif de ce point est d'étudier le comportement du pic Sn(IV) en fonction du pH de la solution analysée. Les mesures sont faites sur des aliquotes d'une même solution à tous les pH testés. Nous étudions un domaine de pH allant de 9 à 10 pour des concentrations en étain (IV) de 10, 25 et 50 ppm.

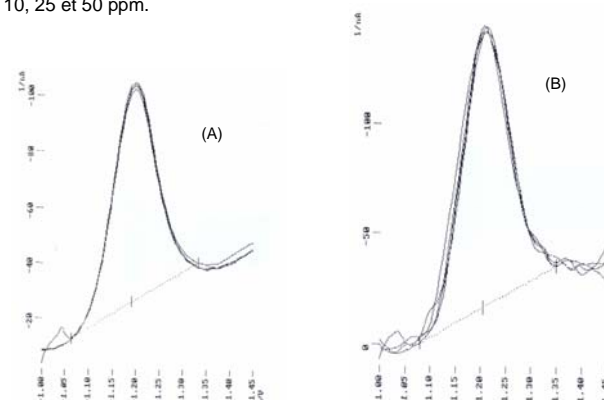


Fig. 2. Polarogrammes de deux solutions à 50 ppm en étain stannique (A) : pH = 9 et (B) : pH = 10.

D'après les données présentées dans les tableaux 1 à 3, nous pouvons aisément constater l'influence de l'augmentation du pH (pH = 9 à 10) sur l'intensité du signal due à l'étain (IV).

La figure 2 montre la différence d'intensité du pic dû aux ions stanniques pour un même solution à pH = 9 et pH = 10, illustrant par la même ce phénomène.

A la vue de ces données, nous avons donc décidé de fixer le pH de la solution à analyser à pH 10 afin d'augmenter la sensibilité de la méthode.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.

Dans le cadre de cette étude, nous avons pu mettre en évidence que le mode de préparation de l'échantillon (extraction liquide/liquide) n'impacte pas sur le rapport Sn(II)/Sn(IV) de l'octanoate d'étain. Ce qui apparaît bien évidemment comme un paramètre critique lors de la détermination du degré de dégradation (pourcentage d'étain stannique) du catalyseur. Nous avons également pu mettre en évidence qu'une valeur de pH égale à 10 pour la solution à examiner permet une amélioration de la sensibilité de la méthode via une augmentation de l'intensité du pic due à l'ion stannique.

Maintenant que ces paramètres cruciaux sont optimisés, une validation formelle de la méthode de dosage peut être envisagée.