

Application Bulletin

 Metrohm

D'intérêt pour:
Analyses générales
Industrie des carburants

No. 50/2 f

Dosage polarographique du plomb dans les produits d'huile minérale

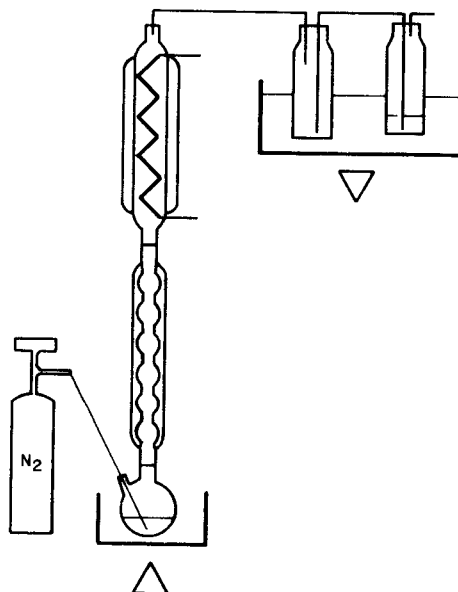
Sommaire

Le dosage de la teneur de plomb dans les carburants de l'industrie des automobiles a gagné considérablement d'importance dès l'introduction de la technique du catalyseur. Même des petites teneurs de plomb gênent l'efficacité des catalyseurs ou bien les mettent complètement hors circuit. D'autre part ils existent encore beaucoup de véhicules sur le marché conduits avec de l'essence contenant du plomb (additions de plomb tétraalcoylé). Ici aussi on a intérêt de connaître la teneur du plomb.

En référence au DIN 51769 et ASTM D-1269 un procédé simplifié pour le dosage du plomb dans les produits d'huile minérale est décrit. Les produits sont décomposés avec du HCl et les combinaisons de plomb sont transférées en chlorure de plomb(II). Après l'extraction avec de l'eau la détermination voltammétrique inverse du Pb est exécutée.

Appareillage

- ▶ Polarecord 2.506.0010 ou Polarecord 2.626.0010 avec Poste VA 2.663.002X et Contrôleur VA 2.608.0010 ou Processeur VA 2.646.003X avec Poste VA 2.647.0020
- ▶ Appareillage à reflux



Réactifs

- ▶ Acide chlorhydrique: $w(\text{HCl}) = 0.36$ puriss p.a. ou "Suprapur" (36%)
- ▶ Essence lourde: Gamme d'ébullition 200...240 °C
- ▶ Nitrogène: d'une bouteille d'acier avec valve réductrice
- ▶ Pb standard: $\rho(\text{Pb}) = 1 \text{ g/L}$.
1.599 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sont dilués dans l'eau très pure et mélangés avec 1 mL d'acide nitrique conc. Diluer avec l'eau très pure à 1 L. Après dilution avec l'eau très pure on prépare des standards d'une concentration inférieure.
- ▶ Eau très pure

Dosage polarographique du plomb dans les produits d'huile minérale

Préparation d'échantillon/extraction

- ▶ L'appareillage est construit selon l'illustration sur page 1. On pipette 10 mL d'essence lourde, 10 mL de HCl et 10 mL d'échantillon dans le ballon rond à deux orifices. On barbote du N₂ à travers le mélange et bouillit sous reflux pendant 45 min (lors de 15 min seulement 90% du plomb sont extraits).
- ▶ Après refroidissement bref on aspire la phase aqueuse inférieure presque complètement par une pipette de mesure et la donne dans un ballon de 50 mL. On ajoute encore 10 mL d'eau très pure dans le ballon rond et on y bouillit encore 5 min.
- ▶ Après refroidissement on transfère le mélange dans une ampoule à décanter, on laisse également couler l'extrait aqueux dans un ballon rond, le remplit avec de l'eau très pure jusqu'au repère et on mélange.

Analyse

On met 15 mL d'eau très pure dans le récipient polarographique. Selon le contenu du plomb on utilise de différentes quantités de solution pour l'extraction et de différents temps d'enrichissement:

teneur de plomb mg/L:	100 µL solution pour l'extraction
teneur de plomb µg/L:	5 mL solution pour l'extraction

Comme électrolyte de base sert le HCl de la solution pour l'extraction. Comme, dans les différents échantillons, elle est présente dans des quantités variantes, les potentiels du pic du plomb se déplacent correspondamment.

	<u>100 µL d'échant.</u>	<u>5 mL d'échant.</u>
Méthode/amplitude	DP / +30 mV	DP / +30 mV
U set	-0.7 V	-0.7 V
Temps d'enrichissement	60 s	180 s
U stop	-0.2 V	-0.3 V
sweep rate	10 mV/s	10 mV/s
E _{P(DP)} Pb	ca. -0.27 V	ca. -0.43 V

La recherche de la teneur se fait selon la méthode standard d'addition. Une valeur à blanc (inclus pas d'extraction avec l'essence lourde, cependant sans échantillon) est à déterminer et à porter en déduction.

Remarques

- ▶ La limite de détermination s'accorde avec la valeur à blanc, qui se trouve à peu près autour de 10...20 µg/L Pb en observant les indications susmentionnées.
- ▶ La limite de détection se trouve en dessous de 1 µg/L Pb.
- ▶ Pour garder l'appareillage libre de plomb, on le rince avec de l'acide nitrique chaud, dilué (env. 10%). On peut nettoyer la cellule polarographique avec de l'acide nitrique froid de la même concentration.

Bibliographie

- ▶ DIN 51769 Part 1 et Part 4
- ▶ ASTM D-1269
- ▶ Roschig M., Matschinger H.
Determination of Pb-traces in technical hydrocarbon mixtures by inverse-voltammetry.
Chem. Technol. 19, (1967) 103-104
- ▶ Marti M.
Determinazione polarografica del piombo in microquantita nei distillati leggeri.
La Rivista dei Combustibili 15/6, (1971) 252-255
- ▶ Guinon J.L., Grima R.
Influence of surfactants on the gasoline-water emulsion. Polarography of lead and the determination of lead in gasoline.
Analyst 113, (1988) 613-615

Dosage polarographique du plomb dans les produits d'huile minérale

Exemple

Dosage du plomb dans l'essence "rouge": Programme Processeur VA 646

```

Determination of lead in petrol                                METHOD 14 PAGE 3
MPL 1      EL.TYPE MME                                       OPERATION SEQUENCE

OPERATIONS/PARAMETERS                                       OPERATIONS/PARAMETERS
1 STIR ;PURGE ;      300 s      11a U.END      -200 mV
2 ØPURGE;            3      11b U.STEP      4 mV
3 CAODL ;            4      SW.RATE      10.0 mV/ s
4 ØPURGE;
5 NOP ;              10 s      12 ØMEAS ;STIR ;
6 <REP ;
7 HMDE ;
8 MEAS ;              60 s      13 REP) 1;
8a M.MODE      DPN      30 mV      14 PURGE ;BEEP ;
8b T.STEP      400 ms
8c U.SET      -700 mV      15 ADD13;
9 ØSTIR ;
10 MEAS ;              4 s      16 END ;
10a M.MODE      DPN      30 mV
10b T.STEP      400 ms
10c U.SET      -400 mV
11 SWP Ø ;              20 s
  
```

Dosage du plomb dans l'essence "rouge": Bloc des résultats Processeur VA 646

```

METROHM 646 VA-PROCESSOR (5.646.5041)
Determination of lead in petrol                                METHOD 14
MPL 1      EL.TYPE MME

SUPP.ELEC      HCl of digestion
V.MEAS         15.000 mL
ALIQOT         2.000 E- 3

REMARK         digestion DIN 51769 : 10ml petrol + 10ml HCl p.a
                + 10ml sample
NAME           fra
RUN#           13

ANALYTE        L R S      U.SUBST      EV.VALUE      DELTA      m.ANALYTE
lead           A0 0 0      -274 mV      101.7 nA
               A0 1 0      -274 mV      105.5 nA
               A1 0 0      -274 mV      152.9 nA
               A1 1 0      -274 mV      155.6 nA      50.47 nA
               A2 0 0      -274 mV      200.4 nA
               A2 1 0      -274 mV      202.4 nA      47.32 nA
m.STD         1.500 ug      SLOPE      30.67 ug/uA      2.999 ug

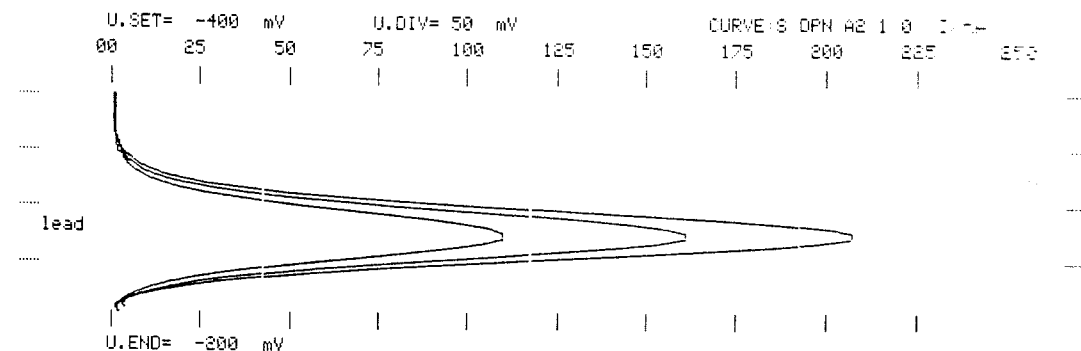
rho (Pb)      =      149.9      µg/l

SMPL.V.m      10.0000 mL      IDENT red petrol
DATE 89-08-10 TIME 17:30
  
```

Dosage polarographique du plomb dans les produits d'huile minérale

Exemple

Dosage du plomb dans l'essence "rouge": Exemple de courbe Processeur VA 646



Dosage du plomb dans l'essence "rouge":
Programme Processeur VA 646 pour la détermination de la valeur à blanc en µg/L
(ou pour l'essence "verte")

Determination of lead in petrol
MPL 1 EL.TYPE NME METHOD 14 PAGE 3
OPERATION SEQUENCE

OPERATIONS/PARAMETERS		OPERATIONS/PARAMETERS	
1	STIR ;PURGE ; 300 s	11a	U.END -200 mV
2	ØPURGE ;	11b	U.STEP 4 mV
3	CAODL ;		SW.RATE 10.0 mV/s
4	ØPURGE ;	12	ØMEAS ;STIR ;
5	NOP ; 10 s	13	REP) 1 ;
6	(REP ;	14	PURGE ;BEEP ;
7	HMDE ;	15	ADD1)2 ;
8	MEAS ; 180 s	16	END ;
8a	M.MODE DFN 30 mV		
8b	T.STEP 400 ms		
8c	U.SET -700 mV		
9	ØSTIR ;		
10	MEAS ; 4 s		
10a	M.MODE DFN 30 mV		
10b	T.STEP 400 ms		
10c	U.SET -400 mV		
11	SWP Ø ; 20 s		

Dosage de la valeur à blanc: Exemple de courbe Processeur VA 646

