

Electrochimie analytique et oenologie

Maurice Comtat- Laboratoire de Génie Chimique - Université

Paul Sabatier - Toulouse

Benjamin Huerta-Ortega - Sté Oenodev - Maumusson Laguian

L'électrochimie est la discipline qui a en charge l'étude des interfaces entre des conducteurs électroniques et des conducteurs ioniques. Elle est à la base de la fourniture des piles et des accumulateurs, de la production du chlore, de l'aluminium, du zinc, du raffinage des métaux,... On la trouve également dans les traitements de surface, la coloration des matériaux et en analyse chimique. Dans ce cas, il est usuel de séparer les méthodes suivant le type de mesures effectuées.

*** Méthodes à détection potentiométrique**

Il convient d'effectuer, dans des conditions de réversibilité, la mesure de la force électromotrice d'une chaîne électrochimique constituée par une électrode

de référence et une électrode indicatrice (ou capteur) d'un ion.

Le capteur de première espèce est constitué par un métal M en contact avec une solution de l'un de ses ions M^{z+} ; il est indicateur de cet ion, par suite du potentiel mesuré de la forme :

$$E = A + B \ln a_{M^{z+}}$$

Le capteur de deuxième espèce est constitué d'un métal recouvert d'un sel insoluble de ce métal en équilibre avec une solution de l'anion du sel; il est indicateur de l'anion, par suite du potentiel de la forme :

$$E = A' + B' \ln a_{X^-}$$

Le capteur à membrane est constitué d'un cristal de sel insoluble, d'un gel, d'une solution immiscible avec la solution à doser, d'un verre, d'une membrane

animale végétale ou synthétique dotés de propriétés de conduction ionique, renfermant l'ion i à doser et de composition constante (Tableau 1). Cette membrane définie dans un sens très large est, sur une face en contact avec la solution renfermant l'ion i à doser, et sur l'autre face avec une solution interne de composition constante. Un capteur de première ou deuxième espèce indicateur de l'un des ions de la solution interne plonge dans cette solution. Le potentiel d'un tel dispositif est de la forme :

$$E = A'' + B'' \ln a_i$$

Il est possible d'étendre le fonctionnement de tels capteurs pour avoir accès à des concentrations de gaz dissous comme le CO_2 , NH_3 , H_2S ,... (Tableau 2).

Electrodes de premières espèces (M/M ^{z+})			
Titrages potentiométriques			
Electrodes de deuxième espèce (M/MX/X ⁻)			
Biocapteur à détection potentiométrique			
Electrodes à membrane			
i			
s	m	so	mo

Tableau 1 - types de capteurs utilisés

Type d'électrode	Espèces déterminées
Membrane solide - verre - monocristal - solides compactés (poudres)	H ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , (Li ⁺ , Rb ⁺ , Ag ⁺) F ⁻ Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , S ²⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻
Membrane liquide - transport neutre - échange d'ions	K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , (Li ⁺ , Ca ²⁺) Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Cl ⁻ , BF ₄ ⁻ , Mg ²⁺ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ Anions et cations organiques
Electrodes à gaz	NH ₃ , CO ₂ , SO ₂ , HCN, H ₂ S

Tableau 2 - électrodes à membrane

Les avantages principaux de ces trois capteurs sont la simplicité, la miniaturisation possible, la large gamme de concentration accessible, le faible coût. Par contre, la forme mathématique de la loi de corrélation concentration - potentiel fait qu'ils ont une précision limitée.

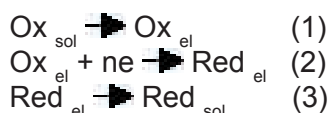
Les capteurs les plus utilisés en œnologie sont le capteur à membrane de verre pour la mesure de pH, le capteur de deuxième espèce pour la détermination des ions sulfure et les capteurs à membrane liquide pour la détermination de l'ion potassium.

*** Méthodes à détection ampérométrique**

Il s'agit de mesurer l'intensité circulant dans une pile qui débite ou dans une cellule d'électrolyse dans des conditions expérimentales telles qu'elle est

proportionnelle à la concentration de l'espèce à analyser.

Pour définir les conditions expérimentales, il faut considérer que la réaction électrochimique globale $Ox_{sol} + ne \rightarrow Red_{sol}$ est la succession des étapes :



Les étapes 1 et 3 sont des étapes de transport de matière pouvant intervenir sous l'effet du gradient de potentiel électrique (migration des espèces chargées), sous l'effet de gradient de concentration (diffusion des espèces chargées ou neutres) et sous l'effet du gradient de vitesse du fluide (convection). L'étape 2 est la réaction de transfert électronique hétérogène dont la vitesse dépend du potentiel, de la nature du métal, de son état de surface et de la présence d'espèces adsorbées.

En présence d'un électrolyte dont les ions ne participent pas au transfert électronique hétérogène, en grande concentration, il est possible de négliger la migration des ions électroactifs ; certaines méthodes mettent en jeu des systèmes non agités et le seul phénomène à prendre en compte est alors la diffusion des espèces électroactives ; dans d'autres méthodes, on assure par agitation simple un couplage strict entre diffusion et convection. Le gradient de concentration ne se fait sentir que sur une distance δ à la surface de l'électrode.

Dans cette dernière situation, si le transfert électronique hétérogène est rapide, la concentration interfaciale de l'espèce diffusante tend vers zéro et l'intensité tend vers une valeur limite, indépendante du potentiel, et de la forme : $I_{lim} = K C_{sol}$ (Figure 1).

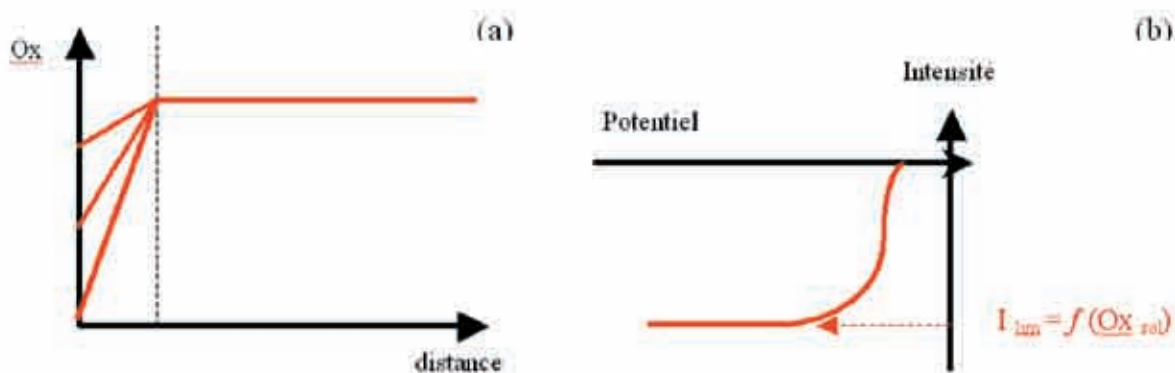


Figure 1 : profil de concentration à l'électrode de l'espèce oxydante (a) et intensité de courant limite (b)

Il est ainsi possible d'analyser moyennant un étalonnage préalable toute espèce – ion, molécule, complexe de la chimie de coordination, biomolécule – apte à transférer des électrons avec un conducteur électronique.

Cette diversité et la simplicité du dispositif expérimental expliquent le succès des méthodes électrochimiques et leur application dans de nombreux domaines.

En œnologie, la détermination de la concentration de l'oxygène dissous est traditionnellement réalisée par une méthode de ce type ; de même, les concentrations d'ions métalliques sont obtenues par polarographie, technique de microélectrolyse sur une goutte de mercure tombante.

La voltammétrie cyclique, très largement utilisée pour identifier, quantifier des espèces électroactives ou pour étudier les

mécanismes réactionnels, peut donner des informations utiles en œnologie ; elle permet par exemple de fournir une information sur la capacité antioxydante globale d'une solution et de comparer l'aptitude à l'oxydation de divers échantillons.

Afin d'abaisser le seuil de détection des méthodes ampérométriques, il est possible d'avoir recours à des techniques impulsives basées sur la minimisation de

l'intensité due à la charge de la double couche électrochimique devant l'intensité due aux réactions de transfert électronique. Une deuxième possibilité consiste à effectuer une pré-concentration des espèces à doser dans un très faible volume avant d'effectuer l'électrolyse.

La combinaison des deux stratégies peut fournir des seuils de détection de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} mol l⁻¹.

Le dosage d'espèces électro-inactives repose sur une réaction chimique conduisant à un produit électroactif. L'exemple le plus typique est celui de l'acétaldéhyde après sa réaction avec l'hydrazine.

Pour améliorer la sélectivité des méthodes, il existe de nombreuses

techniques d'emploi de médiateurs d'oxydo-réduction, de modification de surfaces des électrodes par des espèces électroactives adsorbées ou greffées sur le métal.

*** Biocapteurs électrochimiques**

Ce sont des outils analytiques associant étroitement une couche de reconnaissance ionique ou moléculaire à une électrode. Dans les cas simples, la couche de reconnaissance renferme un catalyseur spécifique d'une réaction de transformation d'un substrat (par exemple, une enzyme) pour fournir une espèce électroactive.

L'exemple le plus répandu est le capteur à glucose, dans lequel une glucose oxydase catalyse la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène pour fournir du

peroxyde d'hydrogène oxydable sur une électrode portée au potentiel convenable.

Dans le domaine de l'œnologie, des capteurs de ce type ont été proposés pour la détection des L et D-lactates, du L-malate, de NADH et de l'éthanol.

En résumé, l'électrochimie propose à l'œnologue des méthodes simples, précises, rapides, souvent faciles à mettre en œuvre, aptes à assurer des dosages sélectifs ou à suivre, au cours de temps, l'évolution d'un composé bien identifié.

Elles n'occupent pourtant pas la place qu'elles devraient, souvent à cause de transferts de technologie difficiles entre la recherche et leur utilisation en routine.