



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



مخبر تّثمين و تكنولوجيا
الموارد الصحراوية

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie industrielle
Ref :

جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:

Mémoire présenté en vue de l'obtention
Du diplôme de
Master

En Génie Chimique

**Etude de la composition chimique du khôl traditionnel
en vue de la détection du plomb par voltampérométrie**

Présenté par :

SAHA Ali El Mahdi.

ALIA Moussa.

Soutenu publiquement le 09/06/2011

Devant le jury composé de :

M. BELAIDI Saleh	Professeur	Président	Université de Biskra
M. LANEZ Touhami	Professeur	Rapporteur	C.U d'El Oued
M. BARKAT Djamel	Professeur	Examineur	Université de Biskra
M. Mahmoud. OMARI	Professeur	Examineur	Université de Biskra
M. Belgacem. TERKI	Maitre de conférences	Examineur	Université de Ouargla

Remerciements

A la fin de la réalisation de cette étude, nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a donné la force volonté et la patience durant toutes ces années d'étude.

Nous tenons à remercier énormément l'encadreur le **Pr. LANEZ Touhami** de nous avoir aidés et orientés sur le bon chemin à la réalisation de cette recherche.

Ainsi qu'à tout le personnel du laboratoire VTRS en particulier

Abd El Krime Rebiai, Wahiba REZOUG

Sans oublier messieurs

Mohamed BELFAR

A tous les membres du jury

Nous remercions aussi tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

i. Liste des tableaux :

N° Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	<i>Tableau représentatifs des enchantions.</i>	35
Tableau III.2	<i>Tableau représentatifs des observations sur les enchantions.</i>	36
Tableau III -3	<i>tableau représentatif des valeurs de la densité du courant du pic anodique obtenues à partir des voltamogrammes des solutions standard du plomb</i>	42
Tableau III -4	<i>tableau représentatif des valeurs de la densité du courant du pic anodique obtenues à partir des voltamogrammes des solutions standard tamponées du plomb</i>	42
Tableau III-5	<i>tableau représentatif des valeurs du courant limite du diffusion obtenues à partir des polarogrammes des solutions standard du plomb.</i>	46
Tableau III-6	<i>tableau représentatif des valeurs du courant limite de diffusion obtenues à partir des polarogrammes des solutions standard tamponné du plomb.</i>	46
Tableau III-7	<i>tableau représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des voltamogrammes des solutions standard du plomb.</i>	50
Tableau III-8	<i>tableau représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des voltamogrammes des solutions tamponné standard du plomb.</i>	51
Tableau III-9	<i>tableau représentatif des valeur du courant de pic pour chaque échantillon.</i>	55
Tableau III-10	<i>tableau représentatif des valeurs de concentration du Plomb dans les échantillons, insi que leur pourcentage massique à partire du C.V</i>	56
Tableau III-11	<i>tableau représentatif des valeurs de concentration du Plomb dans les échantillons, insi que leur pourcentage massique à partir du SWV</i>	57

N° figure	Titre	page
Figure II-1 :	<i>Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.</i>	18
Figure II-2	<i>Différentes étapes d'une réaction électrochimique</i>	20
Figure II-3	<i>Profil de concentrations au cours du temps pour une espèce électroactive i consommée en fonction de la distance x de l'électrode - Cas d'un régime de diffusion pure</i>	23
Figure II - 4	<i>Profil de concentration d'une espèce électroactive i consommée en fonction de la distance x de l'électrode - Cas d'un régime de diffusion convective</i>	24
Figure II-5	<i>Evolution du potentiel en fonction du temps en voltamétrie cyclique</i>	26
Figure II-6	<i>Voltamogramme cyclique</i>	27
Figure II-7	<i>Profil de concentration de l'espèce réagissant correspondant au courant limite.</i>	30
Figure III -1	<i>Paramètres de détection de plomb (II) par CV</i>	39
Figure III-2	<i>voltamogramme cyclique du plomb (4mM), dans NaNO₃ aqueux (400mM) sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$</i>	40
Figure III -3	<i>voltamogramme cyclique du plomb (4mM), dans un tampon acétate (400mM) sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$</i>	40
Figure III -4	<i>voltamogrammes cycliques du plomb (4, 2, 1, 0.5 ,0.25 mM) dans NaNO₃ aqueux (400mM), sur Carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$</i>	41
Figure III -05	<i>voltamogrammes cycliques du plomb (3.8, 1.9, 0.96, 0.48 ,0.24 mM) dans un tampon acétate (0,4M) sur électrode de carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$</i>	41
Figure III -6	<i>courbe d'étalonnage obtenue à partir du CV pour différentes concentrations du plomb à 100 mV/s sur une électrode de carbone vitreux</i>	42
Figure III -7	<i>courbe d'étalonnage obtenue à partir du CV pour différentes concentrations du plomb tamponné à 100 mV/s sur une électrode de carbone vitreux.</i>	43
Figure III -8	<i>Paramètres de détection de plomb (II) par VMH.</i>	44
Figure III -9	<i>polarogramme du Plomb (1 mM), dans NaNO₃aqueux (100mM) sur électrode de carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $f=1200\text{rpm}$.</i>	44
Figure III-10	<i>polarogramme du Plomb (1,9 mM) tamponné, dans NaNO₃aqueux (100mM) et 2ml d'acétone concentrer sur électrode de carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $f=1200\text{rpm}$.</i>	45
Figure III-11	<i>: Polarogrammes du plomb (4, 2, 1, 0.5, 0.25 mM/L) dans NaNO₃ aqueux (400mM/L), sur une électrode de carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $f=1200\text{rpm}$.</i>	45
Figure III-12	<i>polarogrammes du plomb (3.8, 1.9, 0.96, 0.48, 0.24 mM), dans NaNO₃ aqueux (380mM) et 2ml d'acétone sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$ et $\omega=1200\text{rpm}$.</i>	46
Figure III-13	<i>courbe d'étalonnage obtenue à partir du VHD pour différentes concentrations du plomb à 30 mV/s et $f= 1200\text{rpm}$ sur une électrode de carbone vitreux.</i>	47

Figure III-14	<i>courbe d'étalonnage obtenue à partir du VHD pour différentes concentrations du plomb tamponné à 30 mV/s et $f=1200\text{rpm}$ sur une électrode de carbone vitreux.</i>	47
Figure III-15	<i>Paramètres de détection de plomb (II) par SWV</i>	48
Figure III-16	<i>voltamogramme du SWV du Plomb (4 mM), dans NaNO_3 aqueux (100 M) sur Carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.</i>	49
Figure III-17	<i>: voltamogramme du SWV du Plomb (1.9 mM) tamponné, dans NaNO_3 aqueux (100 M) sur Carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.</i>	49
Figure III-18	<i>polarogrammes de la SWV du Plomb (4, 2, 1, 0.5, 0.25 mM), dans NaNO_3 aqueux (100mM) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.</i>	50
Figure III-19	<i>polarogrammes de la SWV du Plomb (4, 2, 1, 0.5, 0.25 mM), dans NaNO_3 aqueux (100mM) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.</i>	50
Figure III-20	<i>courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations du plomb sur une électrode de carbone vitreux.</i>	51
Figure III-21	<i>courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations du plomb tamponné sur une électrode de carbone vitreux.</i>	52
Figure III-22	<i>voltamogramme cyclique du plomb (échantillon S1_T1), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$</i>	53
Figure III-23	<i>superposition des voltamogrammes cyclique du plomb (S.S. Pb 4mM) avec échantillon (S1_T1), sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$</i>	54
Figure III-24	<i>polarogramme du Plomb (échantillon S1_T1), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $\omega=1200\text{rpm}$.</i>	54
Figure III-25	<i>voltamogrammes de la SWV du Plomb (échantillon S1_T1), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV</i>	55
Figure III-26	<i>représentation graphique du % massique du Plomb dans les échantillons à partir du C.V</i>	56
Figure III-27	<i>représentation graphique du % massique du Plomb dans les échantillon à partir du SWV</i>	57

Liste des tableaux.....	i
Liste des figures.....	ii
Sommaire.....	
Introduction général.....	1
CHAPITRE I : Le Khôl rétrospective et perspective	
I- HISTORIQUE.....	4
I-1. Le Khôl dans l’histoire Musulmane (Arabe).....	6
II- VALEUR THERAPEUTIQUE.....	7
III- Le plomb et sa toxicité.....	8
III-1. Absorption.....	8
III-2. Distribution.....	8
III-3. Elimination.....	8
III-4. Toxicité aigue.....	9
III-5. Toxicité chronique.....	9
III-6. Traitement.....	9
IV- La Toxicite Potentielle Des Cosmetiques Traditionnels Pour Les Yeux.....	10
V- CONCLUSION.....	12
VI- Bibliographie.....	13
CHAPITRE II : Introduction aux techniques électrochimiques	
I- Généralités.....	16
I-1. Interface à l'équilibre et loi de Nernst.....	16
I-2. Interface hors-équilibre.....	17
I-3. Dispositif Expérimental.....	17
I-3-1. Les Electrodes.....	18
II- Cinétique électrochimique.....	20
II-1. Lois de Faraday et de Buttler-Volmer.....	21
II-2. Transport de matière associé, lois de Fick.....	22
II-2.1. Transport par diffusion pure.....	23
II-2.2. Transport par diffusion convective.....	24
III- Techniques expérimentales utilisées.....	25
III-1. Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé : voltamétrie à balayage.....	25
III-2. Méthodes à convection forcée : méthodes hydrodynamiques.....	28
III-2.1. Electrode à disque tournant.....	28
III-2.2. Equation de Levich.....	29
III-2.3. Courant limite de diffusion.....	29
III.3. La voltamétrie a onde carrée (SWV : Square Wave Voltammetry).....	30
IV- Conclusion.....	31
V- Bibliographie.....	32
CHAPITRE III : Partie expérimentale	
I- Echantillonnage.....	34
I-1. Stratégie d'échantillonnage.....	34
I-2. Equipement d'échantillonnage.....	34
I-3. Mode d'échantillonnage.....	34
II- Appareillage et Matériels.....	37
II-1. Les logiciels.....	37
III- Réactifs et Produits chimiques.....	37
IV- Mode opératoire.....	38

IV-1. Préparation des solutions standards.....	38
IV-2. Technique de la voltamétrie cyclique.....	38
IV.2.1 Obtention voltamogramme du plomb.....	38
IV.2.2 Obtention des courbes d'étalonnages du plomb a partir du C.V.....	42
IV-3. Technique de la voltamétrie hydrodynamique.....	43
IV-3-1. Obtention des polarogrammes du plomb.....	43
IV.3.2 Obtention des courbes d'étalonnages du plomb a partir du VHD.....	46
IV-4. Technique de la voltamétrie à onde carrée.....	47
IV-4-1. Obtention des voltamogrammes du plomb.....	47
IV.4.2 Obtention des courbes d'étalonnages du plomb a partir du SWV.....	50
V- Analyse des échantillons.....	53
VI- Résultats et discussions.....	56
VI-1. Présentation des résultats.....	56
VI-2. Discussion des résultats.....	58
VII- Bibliographie.....	60
Conclusion.....	61
ANNEXE I.....	62
ANNEXE II.....	78

Introduction Générale :

Le domaine du génie chimique est un domaine très vaste qui englobe plusieurs options, dans notre mémoire nous avons penché vers l'électrochimie et plus exactement l'analyse par voie électrochimiques. Notre recherche porte sur l'étude de khôl et sa teneur en plomb. Le choix de ce thème n'a pas été un hasard car il présente une grande importance pour la vie sanitaire et religieuse.

La protection des yeux contre les maladies a été signalée depuis l'antiquité. Les civilisations anciennes utilisaient de nombreux types de préparations pour les yeux pour les protéger et les guérir de certaines maladies, le khôl est l'une de ces préparations. Il peut être considéré comme étroitement associé à la quasi-totalité de la civilisation humaine. La littérature montre que le khôl était connu par de nombreuses civilisations anciennes, telles que la civilisation égyptienne, grecque, romaine, chinoise, japonaise, phénicienne, indienne et musulmane. En plus de son utilisation comme remède, il est utilisé depuis l'antiquité jusqu'à nos jours comme un cosmétique pour les yeux des femmes. Dans la coutume musulmane (*la sunna*), les hommes aussi utilisent du khôl pour leurs yeux.

Plusieurs articles ont été publiés pour dire que le khôl contenait des métaux lourds dans sa composition, et comme nous le savons tous, les métaux lourds sont nocifs pour la santé car ils provoquent plusieurs maladies graves et parfois mortelles. On s'est demandé alors si ce produit à large utilisation constituait un danger pour notre santé.

C'est pour cette raison que nous avons choisi ce thème de recherche, pour éclaircir ce point sur la nocivité ou l'innocuité du khôl et la crédibilité de certaines études qui mettent en garde contre son utilisation.

Notre recherche a été effectuée suivant une méthode universelle dans l'électrochimie, c'est la voltamétrie, une méthode efficace et très précise mais qui nécessite une délicate manipulation surtout dans la préparation des solutions, la pureté des produits chimiques et la propreté des verreries.

Le travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de valorisation et de technologie des ressources sahariennes (VTRS) du centre universitaire d'El-Oued, il comporte trois chapitres, à savoir :

Chapitre I : intitulé “Le Khôl rétrospective et perspective” englobe une synthèse bibliographique sur l’historique du khôl et sa valeur thérapeutique. Nous verrons ensuite la toxicité du plomb et l’intoxication due au plomb dans ce cosmétique.

Chapitre II : intitulé “Introduction aux techniques électrochimiques” qui comporte, d’une façon détaillée les techniques d’analyse utilisées, leur principe et leurs équations, ainsi que le dispositif expérimental utilisé.

Chapitre III : intitulé “Partie expérimentale “ : ce chapitre est consacré dans un premier temps à l’obtention des courbes d’étalonnages du plomb, et à l’analyse quantitative du plomb contenu dans les échantillons dans un deuxième temps, et enfin une conclusion finalisant ce mémoire.

Sommaire

I- HISTORIQUE :	4
I-1. Le Khôl dans l’histoire Musulmane (Arabe).	6
II- VALEUR THERAPEUTIQUE	7
III- Le plomb et sa toxicité.....	8
III-1. Absorption.....	8
III-2. Distribution	8
III-3. Elimination.....	9
III-4. Toxicité aigue.....	9
III-5. Toxicité chronique	9
III-6. Traitement	10
IV- La Toxicite Potentielle Des Cosmetiques Traditionnels Pour Les Yeux.....	10
V- CONCLUSION.	12
VI- Bibliographie.....	13

I- HISTORIQUE :

Le Khôl a été utilisé traditionnellement depuis l'âge de bronze. A l'origine, il a été utilisé comme protection contre les affections oculaires (2). L'assombrissement autour des paupières constitue un allègement de l'éblouissement du soleil. La première mention historique de son utilisation apparaît dans l'ancien Proche- Orient et l'Egypte. Le Khôl a occupé un rôle social important dans la vie des Égyptiens, servant au soin de la santé et à la cosmétique, c'est aussi un indicateur de rang social. Le Khôl était si essentiel pour les Egyptiens qu'il était appliqué sur le corps du défunt avant sa momification. De beaux flacons de Khôl étaient inclus dans les objets funéraires qui accompagnaient le mort pour son voyage dans l'au-delà et la vie éternelle. L'hygiène égyptienne était basée sur son utilisation pour des raisons médicales, thérapeutiques et spirituelles. De la peinture des tombes de l'Ancien Empire (2900-2240 avant JC) à l'encaustique des portraits de l'occupation romaine, des recettes pour le Khôl ont été adoptées d'une génération à l'autre à travers les siècles. Le Khôl, peinture oculaire, a été signalée comme la plus caractéristique des cosmétiques égyptiennes.

Deux couleurs étaient populairement utilisées: le vert et le noir (3). Le pigment vert était de la malachite, un oxyde de cuivre. Dans la «période dynastique précoce» le pigment vert était la couleur la plus populaire, et en particulier dans le "Vieux Royaume". Il était appliqué d'une façon libérale du sourcil à la base du nez. Dans le Moyen Empire (2040-1640 avant JC), le maquillage vert pour les yeux, a continué d'être utilisé pour les sourcils et les coins des yeux, mais dans le Nouvel Empire (1550-1070 avant JC), il y avait le sulfure d'antimoine. L'histoire ensuite s'est poursuivie tout au long de la «période copte" (Phase de la culture égyptienne) qui a duré de la fin de la «Période romaine" - fin du 3ème siècle de notre ère jusqu'à l'avènement de "l'islam" 641. En cette période, de la suie (carbone noir) a également été utilisée comme pigment noir. Les deux pierres, la malachite et la galène, ont été mises à terre sur une palette, puis mélangées avec de l'eau ou de la gomme et de l'eau. Galène et malachite ont été retrouvées près de la «mer Rouge», "Assouan", et "l'Est du désert" à Gebel-el-Zeit, dans le "Sinai" et le "Désert Oriental". Elles ont été diffusées à travers le commerce Itinéraire dans l'Égypte (Afrique du Nord) et au Moyen-Orient. Des études indiquent que la galène (sulfure de plomb) a été utilisée comme médicament pour soigner les maladies oculaires à l'époque "médiévale" et "ottomane".

La cristallographie quantitative et l'analyse chimique de la matière minérale et des composants organiques ont révélé des faits surprenants. En plus de la bien connue galène PbS

et la cérusite $PbCO_3$, deux autres composants inattendus ont été identifiés: la laurionite $PbOHCl$ et la phosgénite $Pb_2Cl_2CO_3$, qui sont rares aux halogénures minérales. Ils sont présents dans certains endroits où l'eau de mer a traversé des débris de plomb, des restes d'exploitation minière d'argent dans l'antiquité. En association avec la galène et la cérusite, ces deux composants (Laurionite et phosgénite) ont été utilisés comme cosmétiques à l'époque égyptienne. Laurionite et phosgénite sont rares dans la nature, on en déduit que ces minéraux ont été synthétisés. La littérature ancienne a fourni des informations sur la préparation de ces minéraux (4). Des auteurs gréco-romains, comme Dioscoride et Pline (1er siècle avant J.-C.) confirment cette déclaration et présentent des recettes de médicaments destinés à être utilisés en ophtalmologie. On en conclut que les Egyptiens très tôt ont maîtrisé ce genre de synthèses chimiques et technologiques, un fait de grande importance dans l'histoire de la science.

La controverse concernant la composition chimique du Khôl a finalement été résolue après la publication dudit article et il a été conclu que la galène est le principal constituant, après analyse de 30 échantillons de khôl et de préparations pour les yeux des anciens égyptiens obtenu à partir de Fayoum (Egypte). L'idée que le Kohl est principalement fait d'antimoine est signalée comme fallacieuse (5), tandis que des recherches pour identifier les procédures de fabrication de maquillage pour les yeux dans le Moyen Empire et la Nouvelle Egypte - environ 2000 ans avant Jésus-Christ -, ont également signalé la galène (PbS) comme étant le principal ingrédient de maquillage des yeux des égyptiens. Il a été également signalé par l'analyse de différents maquillages de yeux de momies égyptiennes anciennes que les cosmétiques étaient constituées en fait de la galène, pyrolusite, ocre brun ou de malachite, et que cela existait déjà il y a 4000 ans (6).

Hérodote qui a visité l'Egypte en 440 avant JC, a écrit que les anciens Egyptiens avaient une pharmacopée étonnante qui a été découverte par les premiers voyageurs comme lui. Ces écrits se sont finalement étendus à la Grèce et à Rome où l'utilisation de cosmétiques a continué de prospérer. Comme L'Europe est tombée dans le "Dark Ages", la naissance et la rapide croissance de l'islam en l'an 622 nourrit la croissance de la culture de la beauté. Les écrits de Galien, Dioscoride, et d'autres ont été conservés et traduits en arabe. Ainsi, la culture islamique a contribué au progrès dans les mathématiques, les poids et les mesures, la chimie, et l'utilisation de traitements botaniques pour la cosmétologie (7). Récemment, un travail de recherche très intéressant concernant la chimie a été publié (8). L'auteur a étudié et fait état d'une recette de la teinture des cheveux à l'aide de sels de plomb décrits dans des textes datant

de l'époque gréco-romaine. Ils ont rapporté des preuves directes sur la forme et la distribution de nanocristaux PbS qui se forment dans les cheveux au cours de leur noircissement. Il est remarquable que la composition de l'organisation supramoléculaire des kératines puisse contrôler la croissance des nanocristaux de PbS à l'intérieur d'un cheveu. Il est connu que le noircissement des cheveux est dû à la précipitation des cristaux de galène (PbS) pendant le traitement chimique: la pâte de plomb est déposée à l'extérieur sur la longueur des cheveux, et le soufre impliqué dans la réaction provient des acides aminés de la kératine des cheveux (9). Un fait plus intéressant concernant l'encre noire pendant l'ère égyptienne a également été rapporté (10). Selon les auteurs, la galène a également été utilisée dans l'encre à écrire pendant l'ère Égyptienne. Ces articles indiquent l'importance certaine de l'utilisation de la galène dans les préparations pour les yeux. L'auteur a signalé, en outre, la galène comme un plomb inorganique composé qui se trouve dans les veines minéralisées et dans les fissures organes de remplacement. Certains autres métaux (comme l'argent, cuivre, zinc, etc.) peuvent être trouvés combiné avec ce minerai sous forme de traces. La galène se présente sous forme de cristaux en cubes noir grisâtre pratiquement insoluble dans l'eau ou solutions aqueuses. Sur la base de toutes ces informations et de la recherche d'articles publiés ailleurs, il est possible de conclure que le constituant majeur du Khôl a toujours été la galène (sulfure de plomb).

Après des recherches dans la littérature, les auteurs de cet article sont venus à une conclusion de définir le Khôl comme une préparation pour les yeux ultra fine à base de galène spécialement traitée, incorporé avec quelques autres ingrédients thérapeutiquement actifs d'origine marine, minérale ou végétale pour la protection et le traitement de diverses affections oculaires. D'autres ingrédients peuvent être mélangés comme adjuvants au Khôl : des minéraux (par exemple, l'oxyde de zinc, feuilles d'argent, feuilles d'or), des pierres précieuses (par exemple, de rubis et émeraude, etc), des produits marins (par exemple corail, perles, etc) et des herbes (par exemple, le neem, le safran, mumeera et extrait de fenouil, etc.). (11)

I-1. Le Khôl dans l'histoire Musulmane (Arabe).

Le nom arabe de maquillage pour les yeux est le khôl et il a été utilisé au Moyen-Orient depuis l'Antiquité. À l'origine, "Kohls" en Arabie était composé de trisulfure d'antimoine et de stibine, ce minerai est appelé "Ethmid". Recommandé par notre prophète Mohamed Qu'Allah le bénisse et lui accorde la paix dans le Hadith : " إن من خير أحوالكم الإثمء فهو يجلو البصر و ينبت الشعر ". On voit que le prophète a bien cité "l'Ethmid" Antimoine en Français et pas la

Galène. L'antimoine est une pierre noir-rougeâtre ou gris-souris mais jamais noire. La meilleure qualité de cette pierre vient d'Ispahan et d'Irak. L'antimoine se trouve facilement sous forme de sulfure par exemple : le Kermésite (Sb_4S_2O) de couleur noir-rougeâtre. Donc la préparation du Khôl dans la norme de la *sunna* est basé sur l'Antimoine (sous forme de sel) ce qui contredit l'article ci-dessus.

Comme l'Antimoine et la Stibine étaient rares et chères, elles ont été progressivement remplacées sur des années par la galène (sulfure de plomb) qui a la même couleur gris-noir et l'aspect brillant comme la stibine. La plupart des études ont démontré la présence de plomb ou de carbone dans des échantillons de khôl à base de Galène. (12)

II- VALEUR THERAPEUTIQUE

Presque toutes les civilisations humaines ont utilisé le Khôl pour garder les yeux frais et propre et pour la prévention et le traitement de l'œil contre les maladies telles que, blépharite, le trachome, chalazion, ptérygion, cataracte, conjonctivite, ectropion, ainsi que pour la prévention de la récurrence du trichiasis. En outre, Kohl est également mentionné pour améliorer la vision, et garder les yeux sains. L'un des plus grandes propriétés du Khôl a été observé en Péninsule arabique. Il a été signalé que la particule noir brillante de la galène ou sulfure de plomb (un constituant majeur des Kohl) protégeait les yeux de l'éblouissement et les reflets du soleil, et protège ainsi les yeux contre les effets préjudiciables des UV rayons sortant du soleil, et la poussière du désert. (13)

Les auteurs du présent document ont essayé de trouver des bases scientifiques de cette propriété revendiquée du sulfure de plomb (Galène) relative à l'absorption des rayons du soleil lorsqu'il est appliqué dans les yeux sous forme de Khôl. Ces résultats et les références donnent une bonne information scientifique qui mènent à conclure que le Khôl contenant du sulfure de plomb (galène) comme ingrédient principal a un effet naturel de protection contre l'éblouissement (13). Le rôle des autres ingrédients du Khôl a également été sujet de recherche pour mettre en évidence les raisons scientifiques possibles de leur présence. Nous avons trouvé des explications intéressantes, en raison des avantages de ces ingrédients pour les yeux signalés dans la littérature : l'oxyde de zinc, est probablement utilisé dans le Khôl en raison de sa propriété naturelle comme puissant stop soleil (14), qui peut augmenter la capacité de protection de la galène contre l'éblouissement du soleil. L'histoire ancienne indique des informations importantes en ce qui concerne l'application du safran (*Crocus*

sativus) dans diverses maladies oculaires. Dans le Corpus hippocratique, le safran est mentionnée plusieurs fois dans le cadre de maux des yeux. Il est recommandé pour le traitement des inflammations et des douleurs des yeux. Il a été affirmé que la pommade de safran est efficace contre les glaucomes.

Kent, a décrit plus en détail le safran comme un médicament utilisé pour oindre les yeux et traiter la cataracte. Toutefois, des études scientifiques ou d'articles de recherche manquent de corréler les effets bénéfiques des pierres sur les yeux. Certaines descriptions disponibles, montrent un lien possible entre les pierres et les affections oculaires. L'utilisation de pierres vertes (émeraude) pour soulager les maladies des yeux était évidemment suggérée par l'influence bénéfique exercée par cette couleur sur la vue. La verdure de l'émeraude représente le beau domaine vert, sur lequel repose l'œil fatigué et qui exerce une influence apaisante sur la vue. L'un des premiers écrits grecs sur la valeur thérapeutique des gemmes, apparaît dans les œuvres de Théophraste (troisième siècle avant Jésus-Christ), qui a écrit sur l'effet bénéfique exercé par l'émeraude sur les yeux. (15)

III- Le plomb et sa toxicité

On connaît les intoxications dues au plomb depuis 2000 ans. Autrefois, de grandes quantités de plomb ont été utilisées pour la construction des tuyauteries. Aujourd'hui, près de 40% du plomb sont consommés dans la fabrication des batteries, le restant servant à l'élaboration des pigments, des munitions, des poids destinés au pesage et au lest, le composé de plomb le plus important est probablement le tétraéthyle du plomb. Il est utilisé comme antidétonant dans les moteurs à essence. Afin d'épurer les moteur du plomb, on ajoute des dihalogénures d'éthyle, qui réagissent avec le plomb pour donner $PbBrCl$, qui se retrouve dans les gaz d'échappement. La suppression de l'essence contenant du plomb a été à l'échelle européenne, en attendant sont application en Algérie.

III-1. Absorption

Les composés du plomb sont surtout absorbés dans les poumons (jusqu'à 70% sous forme d'aérosols) et dans le tube digestif 8%.

III-2. Distribution

À la de son absorption, le plomb se fixe essentiellement à l'hémoglobine et est ainsi rapidement distribué dans le corps. Chez les Européens, les valeur normales de la teneur en

plomb sont en moyenne de : 0.3 μ g/ml dans le sang, 0.03 μ g/ml dans les urines, 0.1mg/kg dans le cerveau, 0.8mg/kg dans les reins, 1mg/kg dans le foie et jusqu'à 20mg/kg dans les os. Dans les os et les dents, il se forme du phosphate de plomb, peu soluble, ce qui explique qu'il y soit stocké longtemps (dépôt de plomb, demi-vie allant jusqu'à 30 ans). (16)

III-3. Elimination

Elle a lieu par voie rénale (75%) et par les selles (15%). 10% de la dose de plomb peuvent être éliminés par l'intermédiaire des cheveux, des ongles et de la sueur.

III-4. Toxicité aiguë

Lors d'une intoxication au Plomb, les 1^{ers} symptômes cliniques se manifestent à partir d'une plombémie de 1 μ g/ml et de 0.1 μ g/ml dans les urines. La toxicité due au Pb se caractérise par l'apparition de coliques saturniques importantes, de signes neurologiques, insomnie, apathie, stupeur, agressivité, ataxie, ralentissement de la conduction nerveuse, monoparésie et monoplégie brachiales, etc. (17)

III-5. Toxicité chronique

Elle se caractérise par l'apparition d'une anémie, d'un ictère, d'un liseré du plomb au niveau des gencives (les bords des gencives se colorent en gris-noirâtre), d'une anorexie, de gastralgies, etc. sous l'effet d'une mobilisation spontanée du plomb stocké dans le squelette (provoquée par des phénomènes qui aboutissent à la dégradation des os, comme par exemple le stress, l'acidose, les maladies infectieuses, etc.) des symptômes aigus peuvent également voir le jour, par exemple : encéphalopathie. (17)

En cas d'exposition aiguë et chronique au plomb, des lésions apparaissent dans le système hématopoïétique. Le plomb inhibe l'enzyme δ -aminolévulinique-déhydratase (δ -ALA-D), qui catalyse la transformation de l'acide δ -aminolévulinique (δ -ALA, provenant du cycle succinateglycine en porphobilinogène. Sa concentration dans le sang puis dans les urines augmente alors (paramètre important du diagnostic !). Des valeurs supérieures à 0.3 μ g de δ -ALA/ml d'urine révèlent une intoxication au plomb. L'inhibition de la coprogénase et de la ferrochélatase entraîne une augmentation de corpoporphyrine III dans les urines (colorant brun qui colore la peau témoignant de l'apparition de l'ictère) et de protoporphyrine IX dans

les érythrocytes. Le blocage de l'insertion de fer conduit in fine à une anémie hypochrome microcytaire.

Suite aux études menées chez les hommes, les effets mutagène, tératogène et cancérigène du plomb n'ont pas pu être prouvés jusqu'alors. (17)

III-6. Traitement

Des chélateurs comme l'EDTA (Ca/Na-EDTA), la D-pénicillamine, le British Anti-Lewisit et l'acide dimercaptosuccinique sont considérés comme des antidotes actifs en cas de saturnisme.

IV- LA TOXICITE POTENTIELLE DES COSMETIQUES TRADITIONNELS POUR LES YEUX.

Bien que les effets toxiques du plomb documentés chez l'homme, sont bien connue; la sensibilité accrue chez les enfants à des niveaux extrêmement faibles de plomb est reconnue.

L'exposition chronique à de faibles doses de plomb (10 mg / dl ou moins) produit une détérioration mentale, abaisse le quotient intellectuel, provoquent des troubles d'apprentissage et des anomalies comportementales apparaissent chez les enfants. Il ne suffit pas seulement mette l'accent sur le danger potentiel de l'utilisation des produits traditionnel contenant du plomb, mais d'une réglementation stricte sur la fabrication de ces produits s'impose. (16)

Dans une publication (18) , l'auteur présente des données analytiques de plusieurs échantillons de cosmétiques traditionnels pour les yeux. Ces échantillons ont été analysés pour leur teneur en Plomb à l'aide de diffractomètre à rayons X, et ils ont trouvé que la Galène (composé principal du Khôl traditionnel), contient 85.5% de plomb et 11.73% de sulfure, 2% d'Antimoine. Le Kohl disponible en Algérie est également le même dans d'autres pays comme l'Arabie saoudite, l'Inde et Pakistan. Le Khôl est utilisé comme cosmétique pour les yeux à la fois par femmes et les hommes en Algérie. Il est fréquemment utilisé pour conjurer le mauvais œil et pour soulager la fatigue oculaire, et la douleur. Il est souvent appliqué dans le cordon ombilical d'un enfant nouveau-né afin de protéger l'enfant et aussi pour son action cicatrisante.

Une étude à OMAN (16) sur l'intoxication due au plomb a été faite. Cette étude a montré un niveau élevé de plombémie chez les enfants omanais indique l'intoxication sub-clinique au

plomb, après le traitement par les préparations traditionnelles contenant du plomb. L'utilisation généralisée de plomb contenu dans le Khôl et d'autres médicaments dans le Moyen- orient devrait donc être considérée comme une certaine source de saturnisme potentiel. Un autre rapport indique également le saturnisme chez les enfants au Moyen- orient en raison de l'utilisation de ces remèdes. Il s'agit d'une grande préoccupation parce que les enfants sont plus vulnérables à l'intoxication par le plomb. L'application de khôl pour les yeux d'un enfant ou au cordon ombilical à la naissance a été prouvée comme une cause déterminante des niveaux élevés de plomb dans le sang chez les jeunes saoudiennes (19).

Chez les adultes des niveaux élevés de plomb dans le sang en raison de l'utilisation de Khôl ont également été observés (20). Une augmentation du risque de trachome chez les hommes saoudiens qui étaient des utilisateurs de khôl a été prouvée suggérant que la transmission de l'infection est un facteur de risque supplémentaire dans l'usage du khôl. Le manque de contrôle de la qualité, la publicité mensongère ou trompeuse sur les étiquettes, la présence de métaux toxiques et d'autres contaminants dans des produits traditionnels pour les yeux est un problème de grande préoccupation. Les traditionnels moyens de fabrication disponibles utilisés non seulement en Inde et au Moyen-Orient, sont également utilisés par les Populations asiatiques immigrant au Royaume-Uni en raison de la persistance de pratiques culturelles. Malheureusement ces produits ne subissent aucun opération de contrôle stricts d'essais précliniques / cliniques de toxicité. Les gens ne se méfient des nocivités de ces produits. Consomment ces préparations en toute bonne foi croyant tout ce qui est traditionnelles ou à base de plantes c'est naturelles et non toxique, à consommer en toute sécurité. Avec une telle augmentation dans le monde entier de l'utilisation des herbes (médicaments naturels), il faut prendre des mesures pour garantir la sécurité des consommateurs et pas seulement l'efficacité de ces produits doit devenir une recherche priorité.

Ces produits doivent faire l'objet de test de contrôle de qualité et de toxicité.

V- CONCLUSION.

Après cette recherche bibliographique, on voit la contradiction des précédents articles sur la composition du Khôl ainsi que sur ses effets sur la santé. Certains disent qu'il est préparé essentiellement du Galène, et notre sunna dit qu'il est préparé d'Antimoine. D'autres affirment qu'il n'a aucun effet négatif sur la santé ; par contre d'autres l'accusent du saturnisme chez les enfants.

L'utilisation de Kohl (Surma) crée la toxicité ou protège les yeux, est l'un des sujets les plus controversés des modernes médecine.

Sur la base de ces constatations et d'autres propriétés du khôl, il a été décidé d'entreprendre cette étude pour déterminer sa composition chimique en vue de la détection du plomb qu'il pouvait contenir.

VI- Bibliographie

1. *KOHL (SURMA): RETROSPECT AND PROSPECT.* **ZAFAR ALAM MAHMOOD, SMS ZOHA, KHAN USMANGHANI, MUHAMMAD MOHTASHEEMUL HASAN, OBAID ALI.** 01, s.l. : Pak. J. Pharm. Sci., 2009, Vol. 22.
2. *Kohl as traditional women's adornment in North Africa and Middle East.* **CJ, Catherine.** s.l. : Introduction to Harqus, 2005, Vol. 02.
3. *spectroscopy of some basic chloride containing.* **Frost RL, Martens W and Williams P.** 01, s.l. : Mineralogical Magazine, 2003, Vol. 61.
4. *Chemistry of ancient Egyptian cosmetics.* **P, Walter.** 01, s.l. : Actualite Chimique, 1999.
5. *Kohl along history in medicine and cosmetics.* *Hist. Sci. Med.* **F, Sweha.** 17, s.l. : Hist. Sci. Med, 1982, Vol. 02.
6. *spectroscopy of some basic chloride containing.* **Frost RL, Martens W and Williams P.** 01, s.l. : Mineralogical Magazine, 2003, Vol. 61.
7. *Cosmetic Science Regulation Skinmed.* **HA, Epstein.** 3, s.l. : Dermatology for the Clinician, 2004, Vol. 3.
8. *Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dying formula.* **Walter P, Welcomme E, Hallegot P, Zaluzec NJ, Deeb C, Casting J, Veyssiere P, Breniaux R, and Leveque JL.** 10, s.l. : Nano Letters, 2006, Vol. 6.
9. *Hair color – Chemistry to dye for.* **L, Raber.** s.l. : ChemMatters, 2002.
10. **Barbara W, Donten ML, Donten M, Bulska E, Jackowska A and Sobucki W.** 2, s.l. : Microchimica Acta, 2007, Vol. 159.
11. *Indusynic Medicine, traditional Medicine of herbal, Animal and Mineral Origin in Pakistan.* **Khan K, Saeed A and Alam MT.** s.l. : BCC&T Press, University of Karachi, 1997.

12. *Kohl-The traraditional eyeliner use and analysis.* **Al-Kaff A, Al-Rajhi A, Tabbora K, El-Yazigi A.** 06, s.l. : Annals of Saudi Medicine, 1993, Vol. 13.
13. *Scientific investigation on surma.* **Khalid Q, Maryam M, Qadeeruddin M, Rahman Z, Qureshi IH and Rizvi SSH.** 02, s.l. : Pak. J. Sci. Ind. Res, 1992, Vol. 35.
14. *Microfine zinc oxide as a photostable UVA/UVB sunblock agent.* **Mitchnick MA, Fairhurst D and Pinnell SR.** 40, s.l. : J. American Academy of dermatology, 1999.
15. *Curative and medicinal uses of precious stones.,* **JJ, Kent.** 9, s.l. : Precious Stones Guide, 2004.
16. *AN EXAMPLE OF THE TOXIC POTENTIAL OF TRADITIONAL EYE COSMETICS.* **R, Raveendran.** s.l. : Indian Journal of Pharmacology, 2001, Vol. 33.
17. **Reichl, Franz-Xavier.** *Guide pratique de toxicologie.* s.l. : deboek, 2004.
18. *STUDIES ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF KOHL STONE BY X-RAY DIFFRACTOMETER.* **PERVAIZ HABIB ULLAH, ZAFAR ALAM MAHMOOD, MOHAMMAD SUALEH AND SMS ZOHA.** 01, s.l. : Pak. J. Pharm. Sci., 2010, Vol. 23.
19. *Determinants of blood lead levels in Saudi Arabian schoolgirls.* **Al-Saleh L, Nester M, Devol E, Shinwari N, Al-Shahria S.** s.l. : International Journal of Occupational Environmental Health, 1999, Vol. 5.
20. *Lead poisoning from eye cosmetics.* **Warley MA, Blackledge P, O’Gorman P.** s.l. : British Medical Journal, 1968, Vol. 1.

CHAPITRE II :

***INTRODUCTION AUX TECHNIQUES
ÉLECTROCHIMIQUES***

Sommaire

I. Généralités	16
I-1. Interface à l'équilibre et loi de Nernst :.....	16
I-2. Interface hors-équilibre.....	17
I-3. Dispositif Expérimental :.....	17
I-3-1. Les Electrodes	18
II. Cinétique électrochimique	20
II-1. Lois de Faraday et de Butler-Volmer.....	21
II-2. Transport de matière associé, lois de Fick	22
II-2.1. Transport par diffusion pure.....	23
II-2.2. Transport par diffusion convective :	24
III. Techniques expérimentales utilisées.....	25
III-1. Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé : voltamétrie à balayage	25
III-2. Méthodes à convection forcée : méthodes hydrodynamiques.	28
III-2.1. Electrode à disque tournant.....	28
III-2.2. Equation de Levich.	29
III-2.3. Courant limite de diffusion.	29
III.3. La voltamétrie à onde carrée (SWV : Square Wave Voltammetry).....	30
IV. Conclusion	31
V. Bibliographie.....	32

Ce chapitre a pour objectif d'exposer les éléments, principes et méthodes électrochimiques nécessaires à la compréhension des résultats et des interprétations, présenté aux chapitre III. Il ne constitue pas une description exhaustive des méthodes électrochimiques existantes mais se focalise sur les techniques expérimentales utilisées par la suite. Après une présentation générale des dispositifs expérimentaux, des méthodes électrochimiques couramment utilisées et des phénomènes associés

I. Généralités

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers une interface formée par la mise en contact d'un conducteur électronique (métaux, semi-conducteurs, conducteurs électroniques) et d'un conducteur ionique (solutions électrolytiques, électrolytes solides, sels fondus). Les états d'équilibres d'un système sont appréhendés par une étude thermodynamique. Au contraire, la cinétique des réactions interfaciales est analysée à partir de l'étude des transferts électroniques.

I-1. Interface à l'équilibre et loi de Nernst :

Un système électrochimique ou couple oxydo-réducteur (couple redox) est constitué d'un oxydant (Ox) et d'un réducteur (Red) et est le siège d'une réaction de transfert d'un ou plusieurs électrons :



Ainsi, un oxydant est défini comme une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons et un réducteur comme une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

A chaque couple est associé un potentiel d'équilibre (E_{eq}) défini par la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad (\text{II-2})$$

où E° représente le potentiel standard du couple Ox/Red, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température absolue (en K), n le nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique, F la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$) et a_{Ox} et a_{Red} les activités des espèces Ox et Red. (1)

En considérant que la force ionique de la solution reste inchangée au cours de l'expérience et que les composés se comportent idéalement en solution, on peut alors faire intervenir les concentrations des espèces électroactives en solution (C_{ox}^{sol} et C_{red}^{sol}) et non plus les activités.

L'équation (II-2) devient alors :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} \right) \quad (II-3)$$

I-2. Interface hors-équilibre

Lorsqu'une électrode est traversée par un courant non nul, son potentiel (E) devient différent du potentiel d'équilibre (E_{eq}). L'interface est alors le siège d'un transfert électronique hétérogène entre l'espèce redox et le conducteur électronique. L'interface polarisée est hors équilibre et est caractérisée par la surtension appliquée à l'électrode (η), avec $\eta = E - E_{eq}$. Cette différence de potentiel, en créant un déséquilibre du système, provoque une évolution (plus ou moins rapide) tendant au rétablissement d'un nouvel état d'équilibre. Ceci implique une modification de la composition de la solution au contact de l'électrode. Ainsi :

- pour $\eta > 0$: le rapport des concentrations de Ox et Red à la surface de l'électrode $C_{ox}^{él}/C_{red}^{él}$ augmente, une partie de Red passe à l'état Ox par une réaction d'oxydation
 $Red \rightarrow Ox + n e^-$.
- pour $\eta < 0$: $C_{ox}^{él}/C_{red}^{él}$ diminue, une partie de Ox se réduit en Red selon une réaction de réduction : $Ox + n e^- \rightarrow Red$. (1) (2)

I-3. Dispositif Expérimental :

Le dispositif expérimental pour réaliser des mesures électrochimiques nécessite la présence d'une cellule de mesure (ou cellule d'électrolyse) contenant la solution électrolytique contenant l'échantillon à analyser, basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont: I) une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice), II) une électrode de référence et III) une électrode auxiliaire (parfois aussi appelée contre-électrode). Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant. L'électrolyte support, composé d'espèces chargées

présentes en grande quantité devant les espèces d'intérêt, ne participe pas au transfert électronique hétérogène. (3)

L'électrolyse se manifeste par la circulation d'un courant électrique, dont l'intensité est mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire ou contre-électrode. L'électrode, siège d'un processus d'oxydation, est appelée anode. Au contraire, dans le cas d'un processus de réduction, l'électrode est désignée par le terme cathode. Par convention, un courant anodique est positif et inversement un courant cathodique est compté négativement. (3) (4)

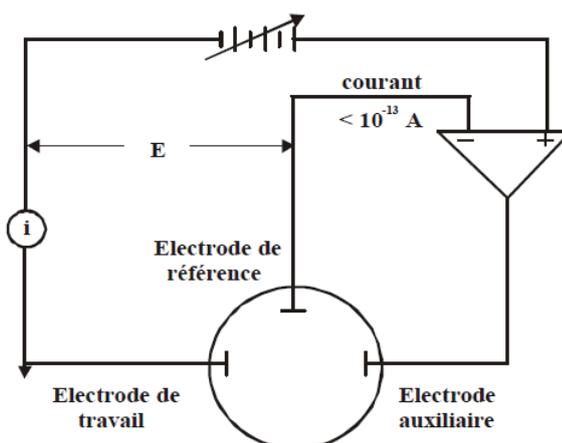


Figure II-1 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

I-3-1. Les Electrodes

L'électrode de travail : est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et est donc le cœur de tous les systèmes voltamétriques. Les électrodes de travail les plus utilisées en voltamétrie sont :

- les électrodes de Hg sous deux géométries différentes : électrode à goutte de Hg pendue (HMDE : Hanging Mercury Drop Electrode) ; électrode à film de Hg (MFE : Mercury Film Electrode)
- les électrodes solides, formées pour la plupart de métaux nobles tels que Au, Pt, Ir ou de carbone vitreux.

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de toute cellule voltamétrique. Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait, il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de

référence utilisée pour toutes mesures voltamétriques. Les électrodes de référence les plus utilisées, et leurs potentiels standards par rapport à l'électrode standard à hydrogène ($E = 0$ choisi arbitrairement), sont :

- l'électrode au calomel saturée (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{ECS}} = 241 \text{ mV}$
- l'électrode au chlorure d'argent saturée : $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$, $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}} = 199 \text{ mV}$.

L'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans la pile et sa mesure. Elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

II. Cinétique électrochimique

Le transfert électronique est localisé à la surface de l'électrode, à l'interface entre le conducteur électronique (l'électrode) et le conducteur ionique (la solution). La réaction électrochimique ne peut donc avoir lieu que si la substance électroactive est présente à la surface de l'électrode. Une réaction électrochimique globale peut être décomposée selon la Figure (II-1) Outre le transfert de charge, le transport de matière doit être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations en solution de Ox et Red. (5)

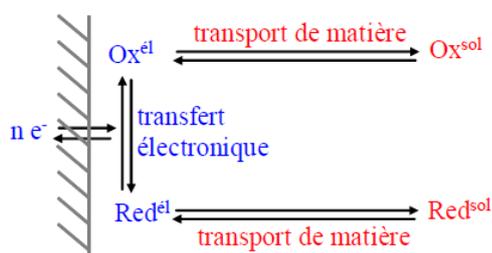


Figure II-2: Différentes étapes d'une réaction électrochimique

Il existe trois modes de transport de matière :

- la diffusion : mouvement spontané, provoqué par l'établissement d'un gradient de concentration, dû à la consommation et/ou la production d'espèces au voisinage de l'électrode.
- la convection : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de vitesse du fluide (agitation de la solution, électrode tournante)
- la migration : déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes. Comme tout processus global décomposé en étapes consécutives, la vitesse globale est égale à la vitesse de l'étape la plus lente. Toute étape rapide précédant une étape lente est supposée être dans un état de quasi-équilibre. Il faut donc considérer la vitesse de transfert de charge ainsi que la cinétique de transport de matière et déterminer l'étape la plus lente. (1), (5)

II-1. Lois de Faraday et de Butler-Volmer

La loi de Faraday est la loi quantitative qui relie les nombres de moles des espèces électroactives produites ou consommées Ox et Red (notés N_{Ox} et N_{Red} respectivement), à la charge électrique totale (Q) transférée au travers de l'interface électrode-électrolyte. Pour une réaction électrochimique de la forme :



Où k_a et k_c représentent respectivement les constantes de vitesse de la réaction d'oxydation (k_a , anodique) et de réduction (k_c , cathodique) ; la loi de Faraday s'exprime par :

$$N_{Ox} = N_{Red} = \frac{Q}{nF} \quad (\text{II-5})$$

Le transfert d'électrons se produit entre l'oxydant (ou le réducteur) présent à la surface de l'électrode et l'électrode elle-même. A partir de la loi de Faraday, il est possible d'établir la relation de proportionnalité entre le courant électrique I qui traverse l'interface électrochimique et la vitesse v du processus électrochimique (1), (2) :

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (\text{II-6})$$

$$\text{donc } v \text{ (mol} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} = \frac{dN}{dt} = \frac{I}{nF} \quad (\text{II-6}')$$

$$\text{et } v' \text{ (mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)} = \frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (\text{II-6}'')$$

avec I : l'intensité du courant (A)

A : l'aire de l'électrode (cm^2)

j : la densité de courant ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

II-2. Transport de matière associé, lois de Fick

Dans ce paragraphe sont abordés les différents phénomènes de transport qui permettent l'arrivée des espèces réactives au voisinage de l'électrode, et le départ des espèces produites vers le cœur de la solution.

L'utilisation d'un électrolyte support en large excès permet de s'affranchir de l'effet de migration des espèces électroactives, les ions introduits garantissant le transport de charge au sein de la solution électrolytique. Il reste donc à envisager deux modes : la diffusion pure (cas où l'électrode et la solution sont immobiles) et la diffusion convective (agitation contrôlée de la solution). Dans ces deux cas, le phénomène de convection naturelle est également négligeable du fait, soit de l'utilisation d'une vitesse de balayage des potentiels suffisamment grande pour négliger l'arrivée des espèces par convection naturelle, soit par l'établissement d'une agitation forcée et contrôlée de la solution. (1), (5)

Par la suite, le cas particulier d'une électrode plane est considéré afin d'avoir le phénomène de diffusion selon une seule direction perpendiculaire à la surface de l'électrode.

La densité de flux (J), exprimé en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, définit le nombre de molécules électroactives traversant par unité de temps un plan parallèle à la surface de l'électrode, situé à une distance x . D'après la première loi de Fick, le flux d'une espèce i est directement proportionnel à son gradient de concentration :

$$J_i(x,t) = -D_i \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \quad (\text{II-7})$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i , exprimé en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. En appliquant la loi de conservation des masses, et en considérant la corrélation entre le flux et la densité de courant, il apparaît que le flux de Red est égal en valeur et opposé en signe au flux de Ox, ainsi on a :

$$\frac{j}{nF} = D_R \left(\frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_{Ox} \left(\frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{II-8})$$

La deuxième loi de Fick permet de déterminer la variation de la concentration de l'espèce i considérée dans l'espace et dans le temps.

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{II-9})$$

Afin de résoudre cette seconde équation de Fick, il est nécessaire de connaître les conditions aux limites à l'infini et à la surface de l'électrode.

II-2.1. Transport par diffusion pure

Dans le cas d'une solution électrolytique non soumise à l'agitation, l'unique phénomène de transport de matière est la diffusion. Le système en présence se trouve alors dans les conditions d'un régime de diffusion pure. La Figure II - 3 représente l'évolution des profils de concentration au cours du temps, en fonction de la distance x à l'électrode, pour une espèce i consommée lors d'une électrolyse à potentiel fixe, avec une concentration interfaciale nulle. Comme l'illustre cette figure, l'épaisseur de la couche de diffusion δ augmente au cours du temps. (2)

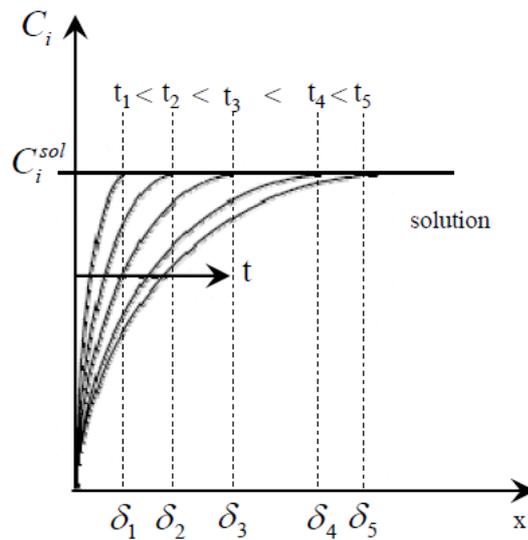


Figure II-3: Profil de concentrations au cours du temps pour une espèce électroactive i consommée en fonction de la distance x de l'électrode - Cas d'un régime de diffusion pure.

Le calcul de la densité de courant limite de diffusion (j_{diff}) et du profil de concentration $C_i(x,t)$ implique la résolution de la 2^{ème} loi de Fick avec les conditions aux limites suivantes :

$$C_i(x, 0) = C_i^{sol}$$

$$C_i(\infty, t) = C_i^{sol}$$

$$C_i(0, t) = 0 \text{ (pour } t > 0\text{)}$$

La condition initiale signifie que la solution est homogène à $t = 0$ et la condition semi-infinie qu'il n'y a pas de perturbation due à l'expérience, à une distance suffisante de l'électrode. La troisième condition correspond à la situation à la surface de l'électrode après l'application d'un potentiel. En utilisant la transformée de Laplace, l'expression du profil de concentration est :

$$C(x,t) = C_i^{sol} \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (\text{II-10})$$

Le flux à la surface de l'électrode étant proportionnel à la densité de courant, on obtient :

$$j_{diff} = n.F.D_i \left(\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Le calcul de la dérivée $\left[\frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0}$ partir de l'équation (II-10), conduit à l'équation de Cottrell :

$$j(t) = \frac{n.F.D^{1/2}.C_i^{sol}}{(\pi.t)^{1/2}}$$

II-2.2. Transport par diffusion convective :

L'intervention de phénomènes de convection par agitation de la solution ou rotation de l'électrode, permet d'augmenter la vitesse du transport de matière. Le système est alors dans les conditions d'un régime de diffusion convective. Une approche théorique simplifiée repose sur l'hypothèse de la formation au contact de l'électrode, d'une couche de liquide immobile par rapport à l'électrode, dite couche de diffusion. Deux cas peuvent être considérés (Figure II - 4) selon que l'on se trouve dans la couche de diffusion ou en solution homogène (1) :

- pour $x < \delta$: le transport de matière est contrôlé uniquement par la diffusion
- pour $x > \delta$: l'agitation de la solution est suffisante pour maintenir constante la concentration de l'espèce i , à la valeur : C_i^{sol}

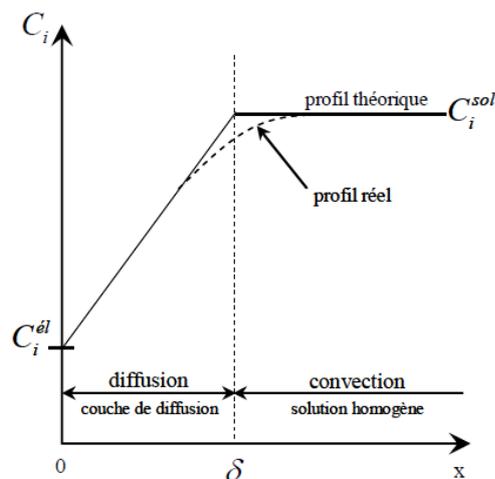


Figure II - 4 : Profil de concentration d'une espèce électroactive i consommée en fonction de la distance x de l'électrode - Cas d'un régime de diffusion convective.

Le système est dans des conditions de régime stationnaire, il est donc invariable dans le temps.

Alors, $\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} = 0$ L'expression du flux de diffusion est : $J_i = -D_i \frac{1}{\delta} (C_i^{sol} - C_i^{el})$

La densité de courant est alors fonction de la différence de concentration de l'espèce i (Ox ou Red) en solution et l'espèce i (Ox ou Red) présente à la surface de l'électrode. Les expressions de la densité de courant anodique et cathodique sont données ci-dessous :

$$j_a = \frac{nFD_{Red}}{\delta} (C_{Red}^{sol} - C_{Red}^{el})$$

$$j_c = -\frac{nFD_{Ox}}{\delta} (C_{Ox}^{sol} - C_{Ox}^{el})$$

Lorsque la vitesse de diffusion est nettement inférieure à celle du transfert électronique à la surface de l'électrode alors $C_i^{el} = 0$. La substance électroactive étant consommée au fur et à mesure de son arrivée au contact de l'électrode, la densité de courant limite de diffusion est proportionnelle à la concentration en solution de l'espèce considérée.

$$j_{lim,a} = \frac{nFD_{Red} C_{Red}^{sol}}{\delta}$$

$$j_{lim,c} = -\frac{nFD_{Ox} C_{Ox}^{sol}}{\delta}$$

III. Techniques expérimentales utilisées

La voltamétrie hydrodynamique, la voltamétrie cyclique et la voltamétrie à onde -vague-carré, trois techniques électrochimiques parmi les plus couramment employées, sont présentées ci-dessous. (6)

III-1. Méthodes indicatrices à potentiel contrôlé : voltamétrie à balayage

La voltamétrie permet d'établir une relation entre le courant d'électrolyse et le potentiel d'électrode. Le principe général de la voltamétrie est donc l'obtention d'une réponse en courant d'un système soumis à une perturbation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. A partir des courbes obtenues, il est alors possible de déterminer la

nature et la concentration des espèces Ox et Red, mais aussi d'évaluer des paramètres de cinétique électrochimique ou encore de cinétique chimique dans le cas éventuel de réactions chimiques couplées au transfert électronique. (2)

La voltamétrie à balayage linéaire de potentiel et la voltamétrie cyclique sont des techniques expérimentales permettant l'étude de système en régime de diffusion pure, et sont régies par les mêmes types d'équations. (6)

La voltamétrie cyclique est la technique la plus largement utilisée pour acquérir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques. L'avantage de la voltamétrie cyclique résulte de sa capacité à obtenir rapidement des informations sur les processus redox, sur la cinétique des réactions de transfert électronique hétérogène, des réactions chimiques couplées, ou encore des processus d'adsorption. De plus, elle est très employée pour la caractérisation de nouveaux systèmes et l'étude de réactions complexes. Comme illustré sur la Figure II - 5, elle consiste en l'application d'un balayage linéaire de potentiel jusqu'à une borne supérieure (balayage aller), puis d'une inversion de celui-ci, tout en conservant la même vitesse de balayage, jusqu'à une borne inférieure de potentiel (balayage retour). Le potentiel est fonction de la vitesse de balayage des potentiels (r) et du temps (t) ; (7), (8), (9):

$$E = E_i \pm rt \quad (\text{II-11})$$

E_i désigne le potentiel initial, ou potentiel de départ. Dans la plupart des cas, celui-ci est choisi égal au potentiel à intensité nulle ($E_i=0$) afin de s'assurer qu'aucune réaction électrochimique n'ait lieu au début du tracé de la courbe intensité-potentiel. (1), (5)

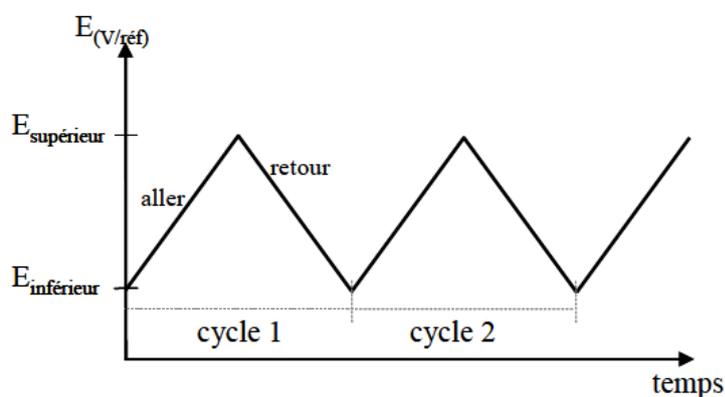


Figure II-5 : Evolution du potentiel en fonction du temps en voltamétrie cyclique.

Lors de l'application du potentiel, les espèces électroactives présentes à la surface de l'électrode s'oxydent (ou se réduisent) et l'intensité anodique (ou cathodique) augmente jusqu'à

atteindre un maximum. Les courbes I-E ont donc la forme de pics (*Figure II - 6*). En effet, la concentration des espèces consommées à l'interface électrode / solution électrolytique diminue et, dans les conditions de diffusion linéaire semi-infinie, le courant après le pic diminue alors comme $\frac{1}{\sqrt{(\pi.t)}}$ loi de Cottrell. Lorsque le potentiel est balayé dans les deux sens, un courant circule à travers l'électrode de travail, ce courant fait oxyder ou réduire l'analyte. L'intensité de ce courant est proportionnelle à la concentration de l'analyte dans la solution.

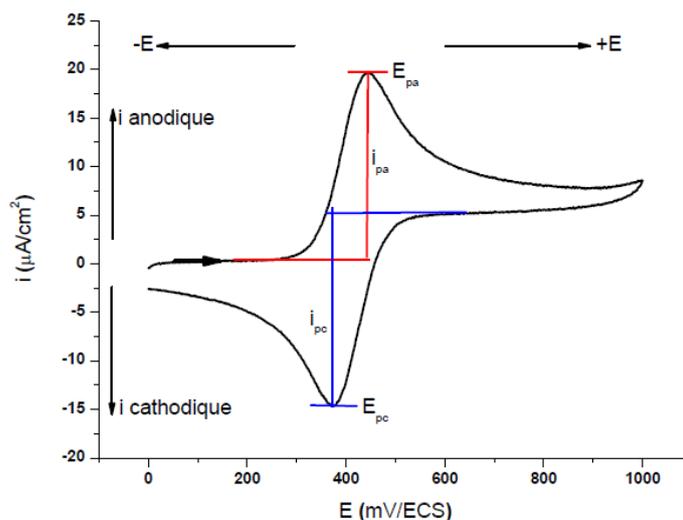


Figure II-6 : Voltamogramme cyclique

Les pics apparaissant sur un voltamogramme sont similaires à ceux trouvés dans un spectre ou chromatogramme. Chaque pic correspond à un analyte dans la solution d'essai, et la hauteur du pic est proportionnelle à la concentration de l'analyte. Les pics observés pendant le balayage inverse ont la même forme que ceux observés dans le balayage direct, mais ils sont inversés, car la direction de courant est inversée. Le premier balayage dans une expérience de voltampérométrie cyclique peut être dans le sens positif (anodique) ou dans le sens négatif (cathodique). (4) (10)

Il ya un grand nombre d'informations quantitatives qui peuvent être tirées à partir d'un bon voltamogramme cyclique. Premièrement, il peut être un test pour voir si un couple redox est en effet réversible. Le potentiel de pic pour le balayage anodique, E_{pa} et le potentiel de pic cathodique, E_{pc} peuvent être directement lus à partir du voltamogramme, et la différence entre eux, ΔE_p peut être calculée. Si le couple redox est réversible, alors on a :

$$\Delta E_p = \frac{59}{n} mV$$

où n est le nombre d'électrons mis en jeu dans réaction du couple redox.

Un système est dit réversible ou Nernstien si le transfert de charge est rapide. Les concentrations des espèces électroactives à la surface de l'électrode sont donc données par la loi de Nernst (II-2), qui, combinée aux équations de Butler-Volmer, permet d'obtenir l'expression de la concentration de l'analyte :

$$i_p = 0.4463nFSC(nFvD/RT)^{1/2}$$

Cette dernière équation, connue sous le nom de *Randles-Sevcik*, où n est le nombre d'électrons mis en jeux dans la demi-réaction pour la couple redox, v est la vitesse de balayage du potentiel (V/sec), F est la constante de Faraday (96485 C/mol), S est la surface de l'électrode (cm^2), R est la constante des gaz parfaits (8.314 J/molK), T est la température absolue (K), et D est le coefficient de diffusion de l'analyte (cm^2/sec). (10)

A 25 ° C (298.15K), l'équation de Randles-Sevcik devient,

$$i_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} v^{1/2} D^{1/2} SC$$

Cette équation nous permet de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce considérée. (4)

III-2. Méthodes à convection forcée : méthodes hydrodynamiques.

Les méthodes hydrodynamiques sont caractérisées par une convection de la solution, forcée et contrôlée, grâce à l'utilisation d'une électrode tournante, l'intérêt étant d'atteindre rapidement un état stationnaire. La résolution mathématique inhérente à cette méthode est plus conséquente du fait de la prise en compte dans les équations des phénomènes d'hydrodynamique. Cependant la géométrie de l'électrode utilisée est très importante et peut être adaptée pour simplifier le traitement mathématique. (1), (11)

III-2.1. Electrode à disque tournant.

L'électrode à disque tournant est utilisée du fait de sa commodité et de la résolution mathématique rigoureuse qui lui est associée. La rotation du disque plan entraîne le fluide présent au voisinage de la surface de l'électrode et permet un renouvellement constant de la solution. Ainsi, le transport de matière est plus rapide et indépendant du temps. De plus, l'épaisseur de la couche de diffusion δ peut être contrôlée et est directement proportionnelle à

l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode ($\omega^{-1/2}$) selon la relation suivante :

$$\delta = 1,62 \cdot \nu^{1/6} \cdot D^{1/3} \cdot \omega^{-1/2}$$

où ν est la viscosité cinématique de la solution ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Les vitesses de rotation de l'électrode sont généralement comprises entre 100 et 300 s^{-1} , mais aux fortes vitesses de rotation des phénomènes de turbulence peuvent apparaître. (2), (11)

III-2.2. Equation de Levich.

Les voltammogrammes obtenus dans des conditions de régime stationnaire ont la forme de sigmoïdes dont la densité de courant limite, dans le cas d'une électrode à disque tournant, est définie par l'équation de Levich (2), (11) :

$$j_{\text{lim},a} = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot D_{\text{Red}}^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \cdot C_{\text{Red}}^{\text{sol}}$$

III-2.3. Courant limite de diffusion.

Dans le cas d'une oxydation, si le potentiel d'électrode imposé est suffisamment grand, le rapport $C_o(0)/C_R(0)$ imposé par l'équation de Nernst devient aussi très grand. Etant donné que la concentration inter-faciale $C_o(0)$ ne peut atteindre des valeurs très importantes, cela veut dire que la concentration de surface de l'espèce réduite $C_R(0)$ tend vers zéro. Dans l'équation :

$$I_a = nFA D_R \frac{(C_R(\infty) - C_R(0))}{\delta_R} = -nFA D_O \frac{(C_O(\infty) - C_O(0))}{\delta_O}$$

Celle-ci peut ainsi être négligée devant la concentration au sein de la solution, [$C_R(0) \ll C_R(\infty)$]. Le courant anodique atteint ainsi une valeur limite :

$$I_{da} = \frac{nFA D_R C_R(\infty)}{\delta_R} = nFA m_R C_R(\infty)$$

Où m_R est un coefficient de transfert de matière surtout utilisé en génie électrochimique. La notion de courant limite de diffusion, nous permet de donner une définition graphique de l'épaisseur de couche de diffusion, ceci est illustré sur la **Figure II-7**. Il est important de voir que la notion de courant limite impose que la tangente à l'électrode des profils de concentration atteint une pente limite, mais ceci n'impose pas que tout le profil de concentrations n'évolue plus une fois que le courant limite a été atteint. (1)

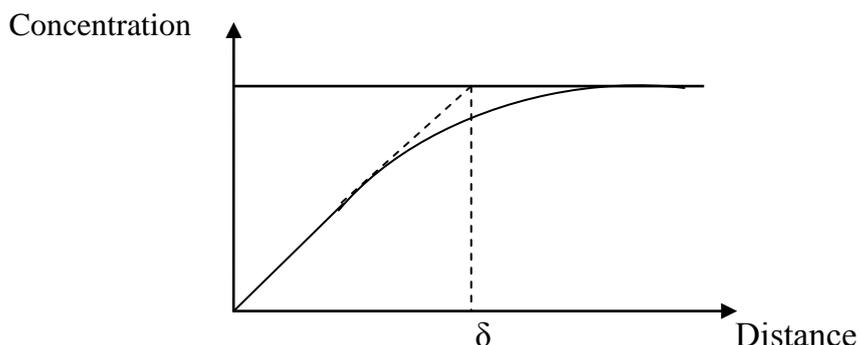
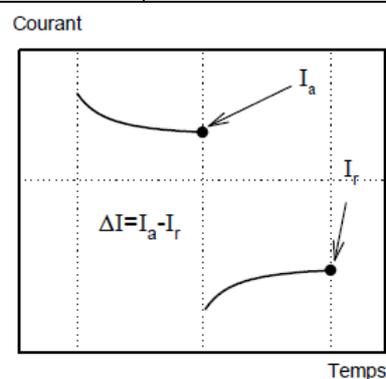
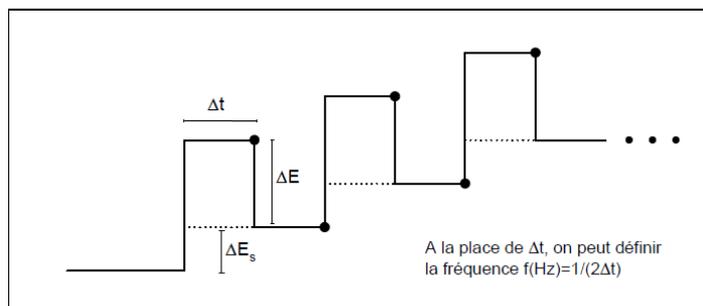


Figure II-7 : Profil de concentration de l'espèce réagissant correspondant au courant limite.

III.3. La voltamétrie à onde carrée (SWV : Square Wave Voltammetry)

La voltamétrie à onde carrée est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carrée d'amplitude $\Delta E = 50$ mV et de période $1/f$ (typiquement la fréquence $f = 50$ à 200 Hz), et de hauteur $|\Delta E_s|$ (de l'ordre de 5 mV), avec une rampe en escalier. Le signal mesuré est la différence Δi entre les courants mesurés à la fin de chaque pulse montant et descendant de l'onde carrée. Le principal avantage de la SWV, par rapport à la DPV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, typiquement $v = 400$ à 1600 mV/s, et ainsi d'améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport i_f / i_c mais également par la réduction du temps de mesure. (1), (11), (12), (6)

Technique	Fonction imposée	Fonction enregistrée	Gamme conc. (Mol.L ⁻¹)
Voltamétrie à onde carrée (SWV)			$10^{-4}/10^{-8}$



L'expression du courant de pic ΔI_p de la SWV en fonction de Δt dans le cas d'une réaction réversible $O_x + ne^- = R_{ed}$ ayant lieu à l'interface d'une électrode plane. (13)

$$\Delta I_p = 1,2n.F.S.C.(D_{ox})^{1/2} \Phi_p (\pi\Delta t)^{-1/2}$$

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présentées les principes et les équations des techniques expérimentales utilisées dans notre étude. Toutes ces méthodes ont le même principe, imposer un potentiel et mesurer l'intensité de son courant ; la différence entre eux est la forme du potentiel imposé, la 1^{er} (C.V) est linéaire avec un va et vient, la 2^{eme} est aussi linéaire mais un simple aller avec diffusion de matière convectif, tandis que la 3^{eme} (SWV) a une forme d'escalier.

V- Bibliographie

1. **H.Girault, Hubert.** *Electrochimie Physique et analytique.* s.l. : Presses polytechnique et universitaires ramandes, 2001.
2. **BARUS, Carole.** *THÈSE de Doctorat: Etude électrochimique de molécules antioxydantes et de leur association.* s.l. : l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.
3. **Université de, Montpellier.** *INTRODUCTION AUX TRAVAUX PRATIQUES DE VOLTAMETRIE.* s.l. : www.lmgc.univ-montp2.fr, 2005.
4. **P. LANEZ, Touhami.** *TP Introduction à la voltampérométrie cyclique.* s.l. : C.U d'El Oued, 2011.
5. **Krulic, Denise.** *Principes de la cinétique électrochimique.* s.l. : UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, Paris, 2007.
6. *DETERMINATION DES METAUX LOURDS PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE.* **Imane ADRAOUI, Aziz AMINE.** 03, s.l. : LES TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE, 2007.
7. **BEDIOUI, Fethi.** *METHODES ELECTROCHIMIQUES D'ANALYSE.* s.l. : école nationale supérieure de chimie de Parie, 2003.
8. *Cyclic voltammetry on lead electrodes in sulphuric acid solution.* **Visscher, W.** s.l. : Journal of Power Sources, 1977, Vol. 1.
9. *Cyclic voltammetry and chronoamperometry of lead ions at carbon fibre electrodes.* **T.E. Edmondsa, E.M. Palshisa.** s.l. : Analytica Chimica Acta, 1988, Vol. 212.
10. *Voltammetric Determination of Lead (II) in Medical Lotion and, Biological Samples Using Chitosan-Carbon Paste Electrode.* **Rabeay.Y.A. Hassan, Ibrahim H.I. Habib and Hassan N.A Hassan.** s.l. : Int. J. Electrochem. Sci., 2008, Vol. 3.
11. **Krulic, Denise.** *Techniques électroanalytiques à potentiel imposé.* s.l. : UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, Parie, 2005.
12. *Assessment of Lead and Cadmium in Canned Foods by Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry.* **Ghanjaouia, Mohammed El Amine, Srija, Mohammed et Mama, El Rhazi.** 9, s.l. : Analytical Letters, 2009, Pages 1294 - 1309, Vol. 42.
13. *The Analytical Applications of Square Wave Voltammetry on Pharmaceutical Analysis.* **Burcu Dogan-Topal, Sibel A. Ozkan and Bengi Uslu.** s.l. : The Open Chemical and Biomedical Methods Journal, 2010, Vol. 3.

CHAPITRE III :

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La partie expérimentale de ce mémoire a été réalisée au sein du laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes (VTRS) au centre universitaire d'EL OUED avec l'équipe : Evaluation in vitro de l'activité antioxydante des extraits de quelques produits naturels sahariens. Quantification de ces extraits par voltampérométrie



Sommaire

I- Echantillonnage	34
I-1. Stratégie d'échantillonnage.....	34
I-2. Equipement d'échantillonnage :	34
I-3. Mode d'échantillonnage :	34
II- Appareillage et Matériels.....	37
II-1. Les logiciels :.....	37
III- Réactifs et Produits chimiques	37
IV- Mode opératoire	38
IV-1. Préparation des solutions standards	38
IV-2. Technique de la voltamétrie cyclique	38
IV.2.1 Obtention voltamogramme du plomb :	38
IV.2.2 Obtention des courbes d'étalonnages du plomb a partir du <i>C.V</i>	42
IV-3. Technique de la voltamétrie hydrodynamique.....	43
IV-3-1. Obtention des polarogrammes du plomb.....	43
IV.3.2 Obtention des courbes d'étalonnages du plomb a partir du <i>VHD</i>	46
IV-4. Technique de la voltamétrie à onde carrée.....	47
IV-4-1. Obtention des voltamogrammes du plomb.....	47
IV.4.2 Obtention des courbes d'étalonnages du plomb a partir du <i>SWV</i>	50
V- Analyse des échantillons :	53
VI- Résultats et discussions :.....	56
VI-1. Présentation des résultats	56
VI-2. Discussion des résultats	58
VII- Bibliographie.....	60

I- Echantillonnage

I-1. Stratégie d'échantillonnage

L'échantillonnage est l'opération qui nous permet de récolter les substances à étudier ou à analyser, elle est très délicate parce que les résultats des analyses sont basés sur la fiabilité de l'échantillonnage.

Nous avons effectué des prélèvements aléatoires des produits existant sur le marché suivis d'une fiche de prélèvement contenant toutes les informations nécessaires, cette méthode est appelée : échantillonnage aléatoire représentatif (1) ; elle est utilisée lorsqu'une substance est distribuée d'une façon homogène, dans un milieu ou une espèce. Le prélèvement en un seul point permet alors l'obtention d'un résultat représentatif.

I-2. Equipement d'échantillonnage :

Le choix de l'outillage dépend des considérations décrites précédemment. Les instruments d'échantillonnage ne doivent pas altérer les caractéristiques de la matière.

Les parois des tubes ne doivent pas absorber la substance recherchée ou entrer avec elle en réactions. Les plastiques tels que le polyéthylène de haute ou faible densité (PEHD/PEFD), le polypropylène (PP), le chlorure de polyvinyle (PVC) et le polystyrène (PS) peuvent aussi être utilisés dans le cas d'analyses de chimie inorganique. Le Téflon®, est lui aussi très utilisé en raison de sa grande inertie chimique et sa résistance. (1)

I-3. Mode d'échantillonnage :

S'il était possible d'homogénéiser les échantillons par broyage et mélange, l'humidité a pour effet de provoquer une agglomération des particules. Les baquets de prélèvement doivent être le plus propre possible (neuve si possible). (2)

Peut important, le problème de l'évaporation existe aussi en chimie inorganique, plusieurs composés du mercure sont volatiles, et par conséquent il est préférable d'utiliser des baquets avec des bouchons.

Nous, avons utilisé comme baquets d'échantillonnage, des tubes en Polypropylène avec bouchons (fermeture hermétique). Et surtout qu'avec la nature des échantillons (poudre sèche très fine) nous n'avons pas à lui faire un broyage ou un séchage. (1)

N ^o	Code d'échantillonnage	Nature	Origine
01	Tr1/08.04	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
02	Tr2/08.04	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
03	Tr3/08.04	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
04	Gi/6.3/01	Ithmed noire Pure	Médine (Arabie Saoudite)
05	Gt/6.3/01	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
06	Gi/3.6/04	Ithmed noire Pure	Pakistan
07	Gi/3.6/02	Poudre noire	Inde
08	Gt/3.8/02	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
09	Gi/3.12/03	Ithmed rouge pure	Médine (Arabie Saoudite)
10	KTL	Pierre broyé "Traditionnelle"	Non connue
11	KNTN	Ithmed noire Pure	Mecque (sur commande)
12	KNTR	Ithmed rouge pure	Mecque (sur commande)

Tableau III.1 : Tableau représentatifs des enchantions.

N ^o	Observation
01	Pierre achetée au marché (galène), et cuite sur un 'tajine' ensuite broyée dans un mortier et tamisée sur une fine toile, la poudre est broyée et tamisée une autre fois.
02	Pierre achetée au marcher (galène), et cuite dans de l'huile d'olives ensuite broyée dans un mortier et tamisée sur une fine toile, la poudre est broyée et tamisée une autre fois.
03	Pierre achetée au marcher (galène), et cuite sur un 'tajine' ensuite broyée dans un mortier et tamisée sur une fine toile, la poudre est broyée et tamisée une autre fois.
04	Poudre noire achetée dans un tube en verre fermé dans un emballage en plastique fermé étiqueté (importé du d'Arabie Saoudite).
05	Poudre noire achetée dans un tube en verre, comme étant traditionnellement préparée
06	Poudre noire achetée dans un tube en verre fermé dans un emballage en plastique fermé étiqueté (importé du Pakistan).
07	Poudre noire achetée dans un tube en verre fermé dans un emballage en carton fermé avec notice mentionnant l'adresse de l'usine, la composition ...etc. (importé d'Inde) on

	note qu'elle contient 50% d'antimoine et 30% du caforre.
08	Pierre achetée au marché (galène), et cuite dans de l'huile d'olives ensuite broyée dans un mortier et tamisée sur une fine toile, la poudre est broyée et tamisée une autre fois.
09	Poudre rouge brique achetée dans un tube en verre fermé dans un emballage en plastique fermé étiqueté (importé d'Arabie Saoudite)
10	Poudre noire provenant d'une préparation traditionnelle.
11	Poudre noire dans un tube en verre provenant sur commande d'Arabie Saoudite comme étant de l'Ithmed noir.
12	Poudre rouge brique dans un tube en verre provenant sur commande d'Arabie Saoudite comme étant de l'Ithmed rouge.

Tableau III.2 : Tableau représentatifs des observations sur les enchantions.

II- Appareillage et Matériels

- **Un Potentiostat/Galvanostat Model PGZ301 (radiometer analytical SAS).**
- Une cellule électrochimique à trois électrodes.
- Une électrode en carbone vitreux. Diamètre 5.2mm².
- Une électrode de référence Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé.
- Une électrode auxiliaire en platine. Diamètre 3mm².
- Papier abrasif p 4000.
- Barboteur d'azote.
- Balance analytique.
- Agitateurs magnétique chauffant.

II-1. Les logiciels :

- Logiciel VoltaMaster4, version 7.08, pour obtention des voltammogrammes et polarogrammes.
- Logiciel OriginPro 8, pour dessiner les voltammogrammes et les polarogrammes, ainsi que pour l'élaboration des courbes d'étalonnages et leurs équations et facteur de corrélations.
- Logiciel Microsoft office Excel 2007, pour le calcul des concentrations à partir des courbes d'étalonnages et pour la présentation des résultats.

III- Réactifs et Produits chimiques

- Solution aqueuse d'acide nitrique 1 M.
- Acétate de Plomb hydraté
- Nitrate de sodium
- Azote (Gaz)
- Eau ultra pure (tri distillé)

Conditions Opératoire

Toutes les verreries utilisées en électrochimie doivent être aussi propres que possible.

Les solvants et les réactifs utilisés pour la préparation des solutions doivent être aussi purs que possible. Il vaut mieux utiliser l'eau "de qualité HPLC" pour le rinçage final de la verrerie et pour la préparation de toutes les solutions.

IV- Mode opératoire

IV-1. Préparation des solutions standards

Afin de mesurer le taux de plomb dans les échantillons du Khôl par les techniques voltamétriques, on doit préparer une courbe d'étalonnage qui nous permet une lecture directe de la concentration du plomb dans les échantillons de Khôl, cette courbe est réalisée par une mesure successive du courant anodique du plomb contenant dans les solutions standards. (3)

Nous devons préparer deux solutions standards, une aqueuse et l'autre tamponnée à pH= 2.

Les solutions standards du plomb (II) sont préparées par la dissolution d'une masse m d'acétate de plomb dans un volume approprié d'une solution aqueuse de nitrate de sodium à 400 mM de façon à obtenir une concentration de plomb égale à 4mM. Cette solution mère est utilisée pour la préparation des solutions filles de concentration : 2, 1, 0.5, 0.25 mM aqueux, et pour la préparation des solutions standards tamponnées, cela en ajoutant 2ml d'acide acétique concentré (pur), avec correction du volume. On obtient des concentrations : 3.8, 1.9, 0.96, 0.48, 0.24 mM. (3)

Le nitrate de sodium est l'électrolyte support qui assure le transport du courant dans la solution.

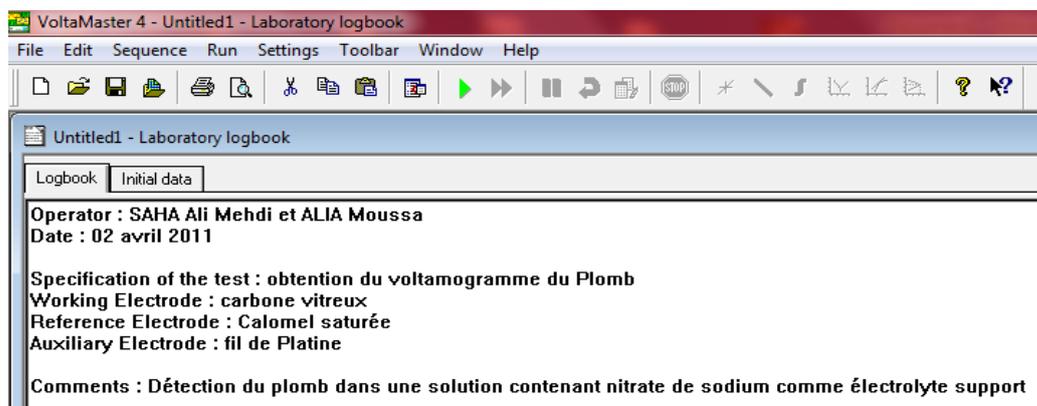
IV-2. Technique de la voltamétrie cyclique

IV-2-1. Obtention du voltamogramme du plomb :

On effectue un polissage de l'électrode de travail en utilisant le papier abrasif p4000. Après polissage, on lave l'électrode avec de l'eau ultra-pure et on la sèche à l'air. La surface de l'électrode présente ainsi l'aspect d'un miroir. Ensuite on équipe la cellule électrochimique avec l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire, et aussi l'électrode de travail. On remplit la cellule avec 50ml de la solution standard, et on fait un barbotage d'azote pendant 1 à 2 minutes pour chasser l'oxygène de la cellule pour éviter d'interférer avec notre expérience. On branche les trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence, auxiliaire) au potentiostat, et on allume l'appareil. (4)

On exécute le logiciel VoltaMaster 4 comme suit :

Dans le menu principal, on sélectionne "File", puis "New Séquence" et on fait entrer les informations demandées comme le montre la figure suivante :



Puis on sélectionne "Sequence" puis "Sequence edition" et dans le tableau de dialogue qui apparait on sélectionne "pot. Cyclic Voltammetry" et on appuie sur "Add", on sélectionne de nouveau "pot. Cyclic Voltammetry" situé sur la droite du tableau de dialogue puis on appuie sur "Edit", et enfin on fait entrer les conditions comme le montre la figure suivante :

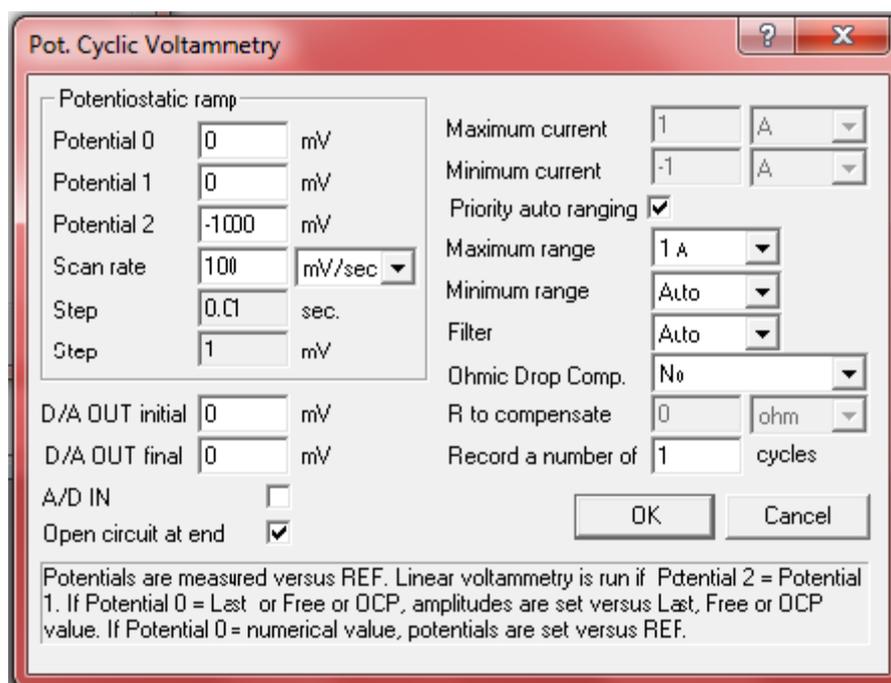


Figure III -1 : Paramètres de détection de plomb (II) par CV.

Lorsqu'on clique sur ok, l'écran affiche l'évolution du traçage de la courbe du courant en fonction du potentiel imposé et on obtient le voltamogramme suivant :

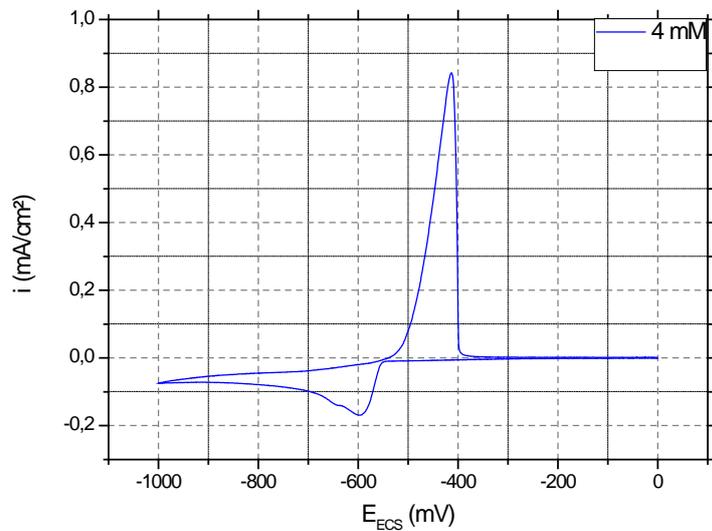


Figure III-2 : voltamogramme cyclique du plomb (4mM), dans NaNO_3 aqueux (400mM) sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$.

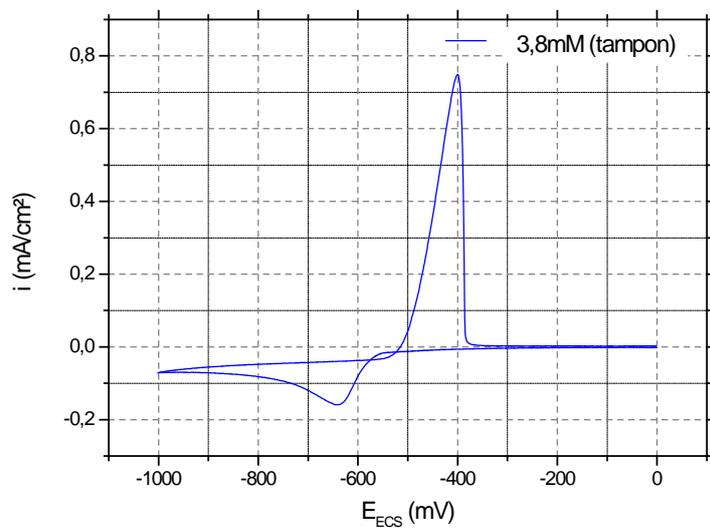


Figure III -3 : voltamogramme cyclique du plomb (4mM), dans un tampon acétate (400mM) sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$

Les voltamogrammes des autres solutions sont obtenus en utilisant les mêmes conditions décrites pour la solution précédente. Les figures suivantes regroupent les différents voltamogrammes obtenus.

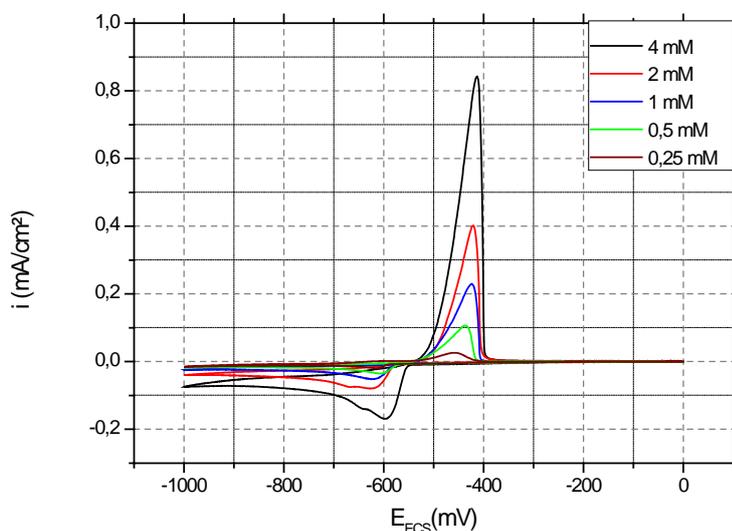


Figure III -4 : voltamogrammes cycliques du plomb (4, 2, 1, 0.5, 0.25 mM) dans NaNO_3 aqueux (400mM), sur Carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$

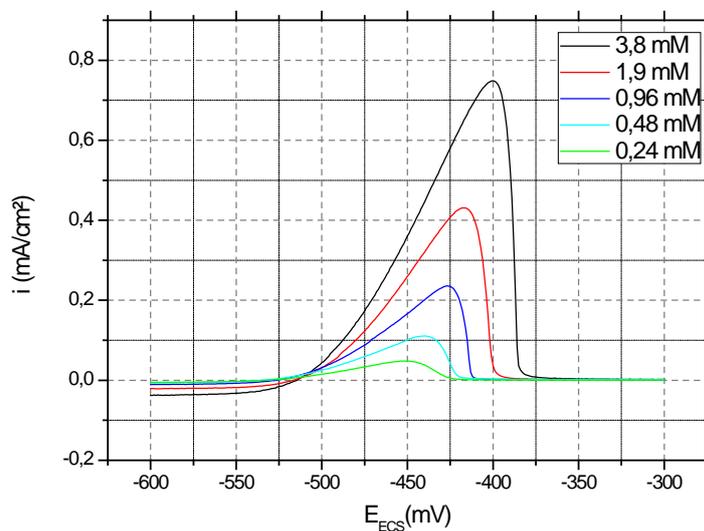


Figure III -05 : voltamogrammes cycliques du plomb (3.8, 1.9, 0.96, 0.48, 0.24 mM) dans un tampon acétate (0,4M) sur électrode de carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$.

Remarque : ce dernier graphe a été zoomé dans le domaine : -600, -300 mV (un seul sens) ; pour une meilleure lecture.

Les voltammogrammes montrent qu'il y a une augmentation du courant de pic anodique avec l'augmentation de la concentration du plomb.

IV-2-2. Obtention des courbes d'étalonnages du plomb à partir du C.V

La courbe d'étalonnage est obtenue en traçant le courant de pic anodique de chaque voltammogramme contre la concentration de chaque solution standard du plomb.

i_{pa} (mA/cm ²)	0.84	0.45	0.23	0.11	0.044
C (mM)	4	2	1	0,5	0,25

Tableau III -3 : tableau représentatif des valeurs de la densité du courant du pic anodique obtenues à partir des voltammogrammes des solutions standard du plomb.

i_{pa} (mA/cm ²)	0,7488	0,43106	0,2359	0,1109	0,04845
C (mM)	3.8	1.9	0.96	0.48	0.24

Tableau III -4 : tableau représentatif des valeurs de la densité du courant du pic anodique obtenues à partir des voltammogrammes des solutions standard tamponnées du plomb

L'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage linéaire dans le domaine de concentration du plomb étudié est : $Y = 0.007 + 0.21x$, où Y représente la valeur de la densité du courant de pic anodique en mA/cm² et x représente la valeur de la concentration de plomb exprimée en mM avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.997$. Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure III-6** ; et $Y=0.027+0.195x$, est l'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage linéaire des concentrations tamponnées du Plomb, avec $R^2=0.989$ **Figure III-7**

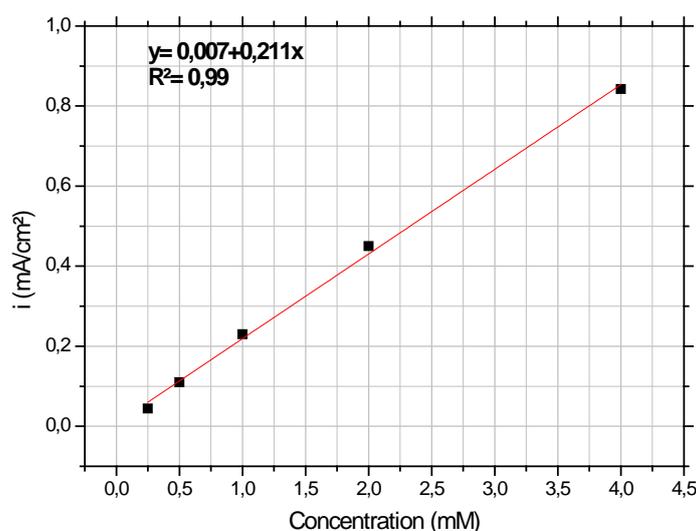


Figure III -6 : courbe d'étalonnage obtenue à partir du CV pour différentes concentrations du plomb à 100 mV/s sur une électrode de carbone vitreux.

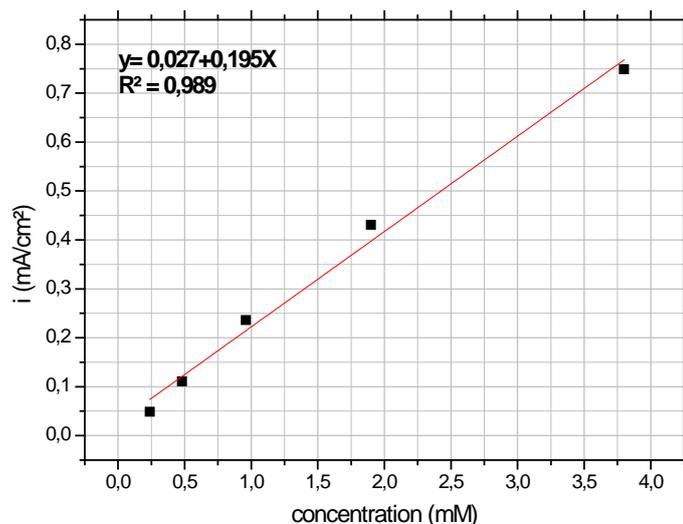


Figure III -7: courbe d'étalonnage obtenue à partir du CV pour différentes concentrations du plomb tamponné à 100 mV/s sur une électrode de carbone vitreux.

IV-3. Technique de la voltamétrie hydrodynamique

IV-3-1. Obtention des polarogrammes du plomb

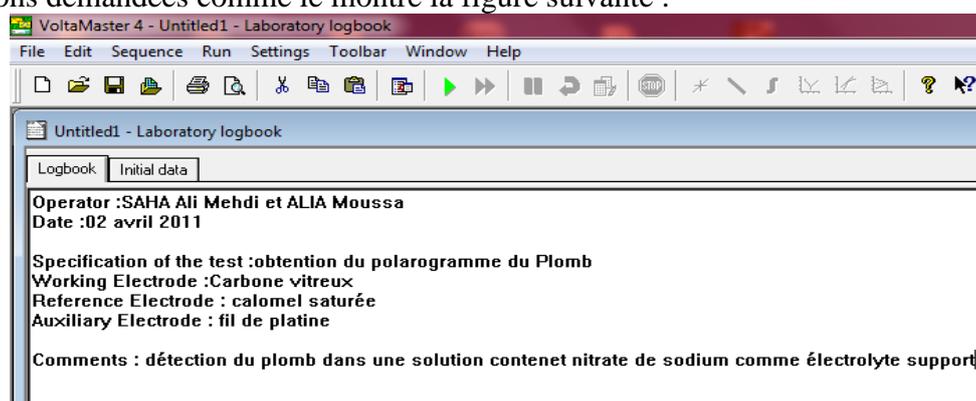
L'équipement nécessaire pour effectuer la voltampérométrie hydrodynamique est le même que celui utilisé pour la voltampérométrie cyclique, sauf que l'électrode de travail est mise en rotation autour de son axe longitudinal à vitesse constante ω donnée par :

$$\omega = 2\pi f$$

f est en tour par seconde

Le mode opératoire est lui aussi le même sauf les paramètres de balayage qui sont comme suit :

Dans le menu principal, on sélectionne "File", puis "New Séquence" et on fait entrer les informations demandées comme le montre la figure suivante :



Ensuite on sélectionne "Sequence" puis "Sequence edition" et dans le tableau de dialogue qui apparaît, on sélectionne "pot. Cyclic Voltammetry" et on appuie sur "Add", on sélectionne de nouveau "pot. Cyclic Voltammetry" situé sur la droite du tableau de dialogue puis on appuie sur "Edit", et enfin on fait entrer les conditions comme le montre la figure suivante :

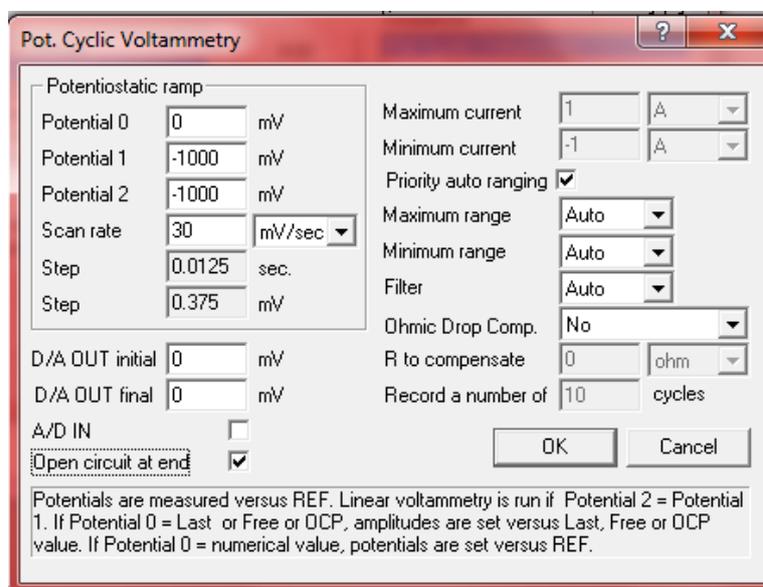


Figure III -8 : Paramètres de détection de plomb (II) par VMH

On met la rotation en marche, fixée sur 1200rpm. Et lorsqu'on clique sur ok, l'écran affiche l'évolution du traçage de la courbe du courant en fonction du potentiel imposé.

Les figures suivantes montrent les polarogrammes obtenus pour une solution de plomb à 1 mM, et l'autre d'une solution à 1.9 mM tamponné :

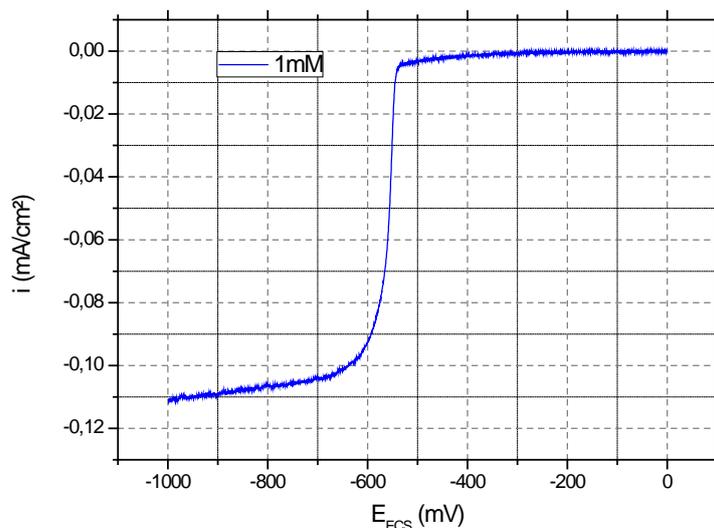


Figure III -9 polarogramme du Plomb (1 mM), dans NaNO₃ aqueux (100mM) sur électrode de carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $f=1200\text{rpm}$.

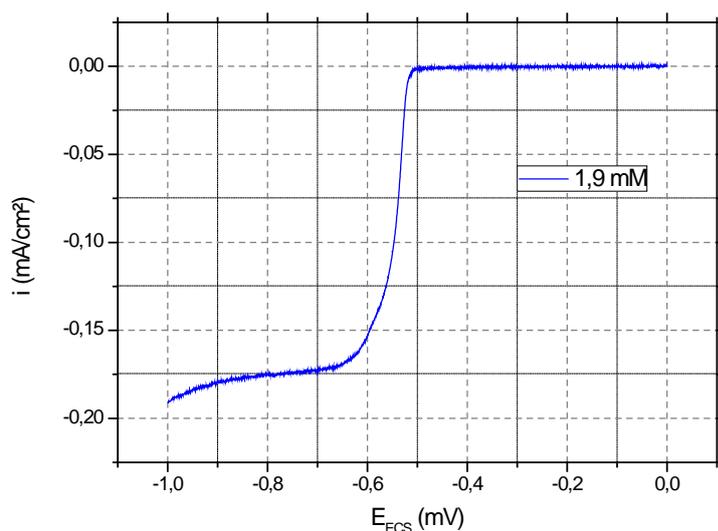


Figure III -10 polarogramme du Plomb (1,9 mM) tamponné, dans NaNO_3 aqueux (100mM) et 2ml d'acétone concentré sur électrode de carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $f=1200\text{rpm}$.

Les polarogrammes des solutions restantes sont obtenus en utilisant les mêmes conditions décrites pour la solution à 1 mM précédente, les figures (IV-9, IV-10) regroupent les différents polarogrammes obtenus.

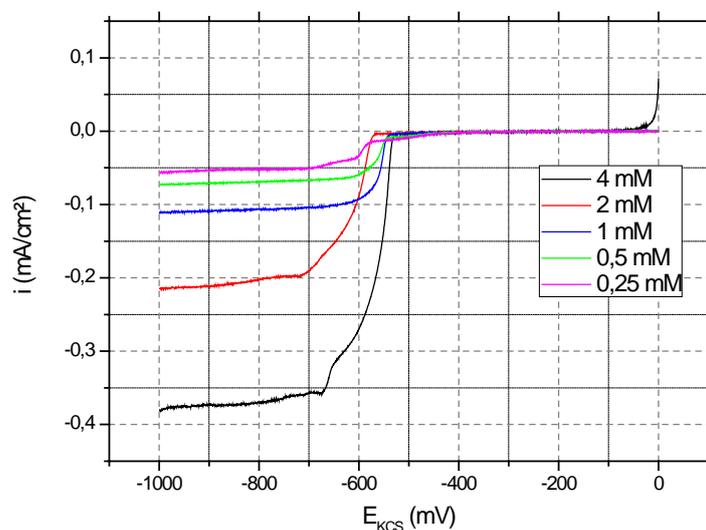


Figure III -11 : Polarogrammes du plomb (4, 2, 1, 0.5, 0.25 mM) dans NaNO_3 aqueux (400mM), sur une électrode de carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $f=1200\text{rpm}$.

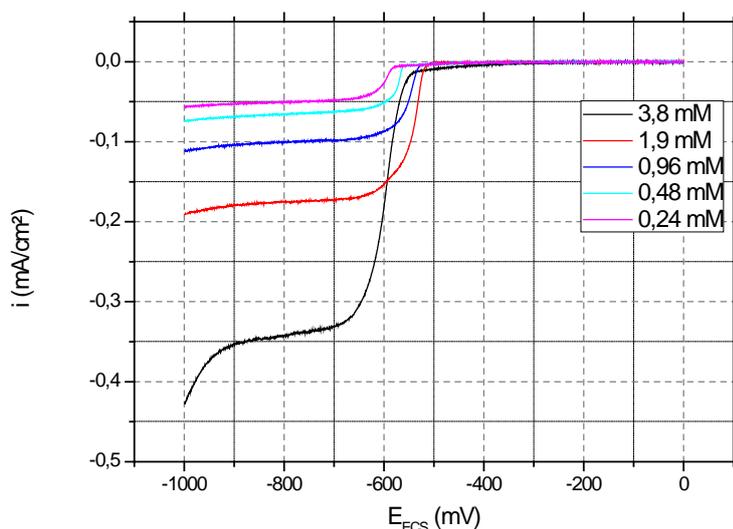


Figure III-12 : polarogrammes du plomb (3.8, 1.9, 0.96, 0.48, 0.24 mM), dans NaNO_3 aqueux (380mM) et 2ml d'acétone sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$ et $\omega=1200\text{rpm}$.

IV.3.2) Obtention des courbes d'étalonnages du plomb à partir du VHD

Les courbes d'étalonnage sont obtenues en traçant le courant limite de diffusion de chaque polarogramme contre la concentration de chaque solution standard du plomb.

Concentration (mM)	4	2	1	0.5	0.25
i limite de diffusion (mA/cm^2)	0,3806	0,2128	0,10975	0,07192	0,05511

Tableau III-5 : tableau représentatif des valeurs du courant limite de diffusion obtenues à partir des polarogrammes des solutions standard du plomb.

Concentration (mM)	3.8	1.9	0.96	0.48	0.24
i limite de diffusion (mA/cm^2)	0,3511	0,1764	0,1028	0,0689	0,0523

Tableau III-6 : tableau représentatif des valeurs du courant limite de diffusion obtenues à partir des polarogrammes des solutions standard tamponné du plomb.

L'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage linéaire dans le domaine de concentration du plomb étudié est $Y = 0.029 + 0.088x$, où Y représente la valeur de la densité du courant limite de diffusion en mA/cm^2 et x représente la valeur de la concentration de plomb exprimée en mM avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.998$. Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure III-13**, et $Y=0.026+0.084x$, et l'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage linéaire des concentrations tamponné du Plomb, avec $R^2=0.99$, **Figure III-14**

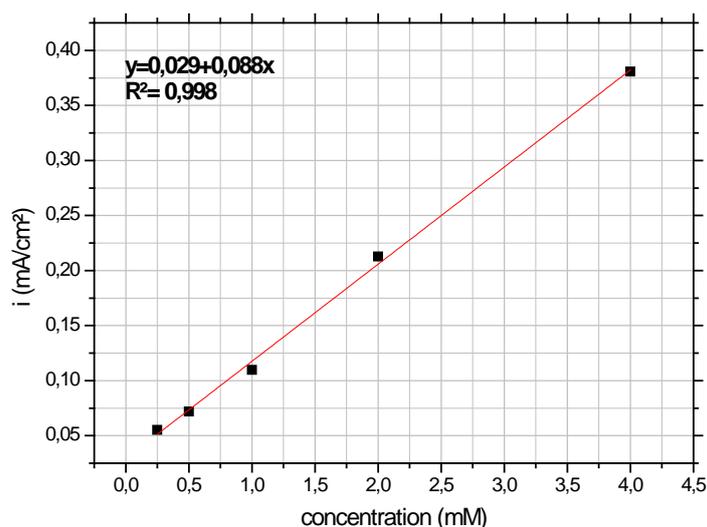


Figure III-13: courbe d'étalonnage obtenue à partir du VHD pour différentes concentrations du plomb à 30 mV/s et $f = 1200$ rpm sur une électrode de carbone vitreux.

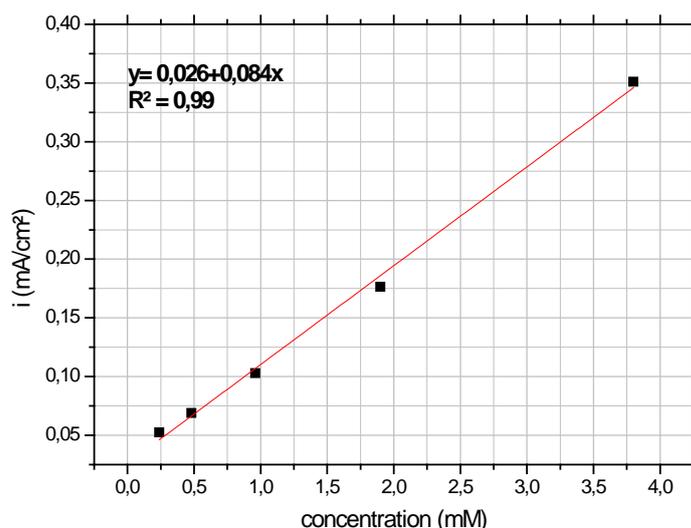


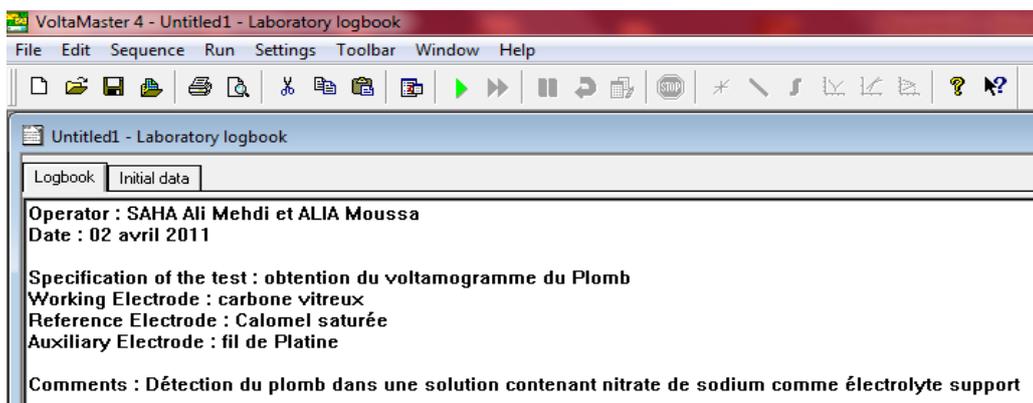
Figure III-14: courbe d'étalonnage obtenue à partir du VHD pour différentes concentrations du plomb tamponné à 30 mV/s et $f = 1200$ rpm sur une électrode de carbone vitreux.

IV-4. Technique de la voltamétrie à onde carrée

IV-4-1. Obtention des voltammogrammes du plomb

L'équipement nécessaire pour effectuer la voltampérométrie à onde carrée est le même que celui utilisé pour la voltampérométrie cyclique. Et avant de commencer il faut nettoyer les électrodes avec le papier abrasif p4000, et charger une nouvelle séquence comme suit : On

exécute le logiciel VoltaMaster 4, dans le menu principal, on sélectionne "File", "New Sequence" puis on entre les informations demandées. (5)



Ensuite on sélectionne "Sequence" puis "Sequence edition et dans le tableau de dialogue qui apparaît on sélectionne "pulse" puis "pot. Square WV" et on appuie sur "Add", on sélectionne de nouveau "pot. Square WV" situé sur la droite du tableau de dialogue puis on appuie sur "Edit", et enfin on fait entrer les conditions comme le montre la figure suivante :

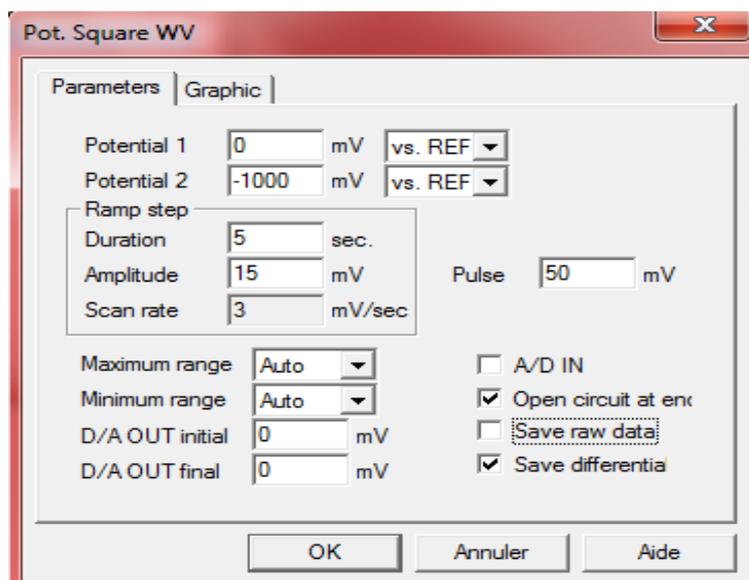


Figure III-15 : Paramètres de détection de plomb (II) par SWV

On clique sur ok, et l'écran affiche l'évolution du traçage de la courbe du courant en fonction du potentiel imposé.

La figure suivante montre le voltamogramme à onde carrée obtenu pour une solution de plomb à 4 mM :

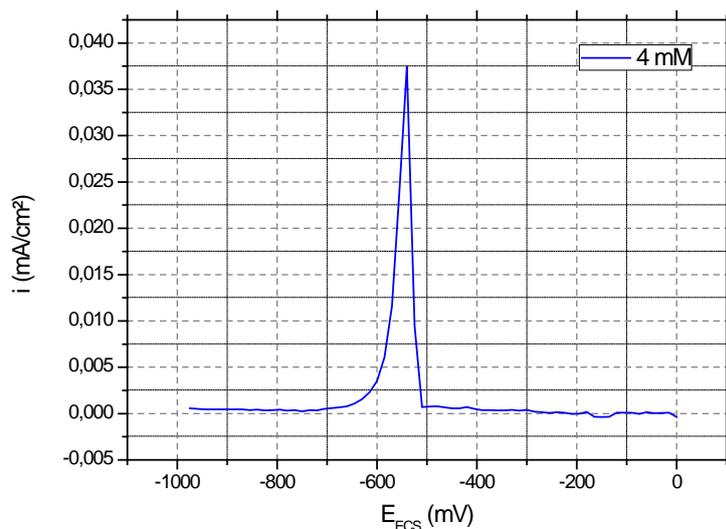


Figure III-16 : voltammogramme du SWV du Plomb (4 mM), dans NaNO_3 aqueux (100 M) sur Carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

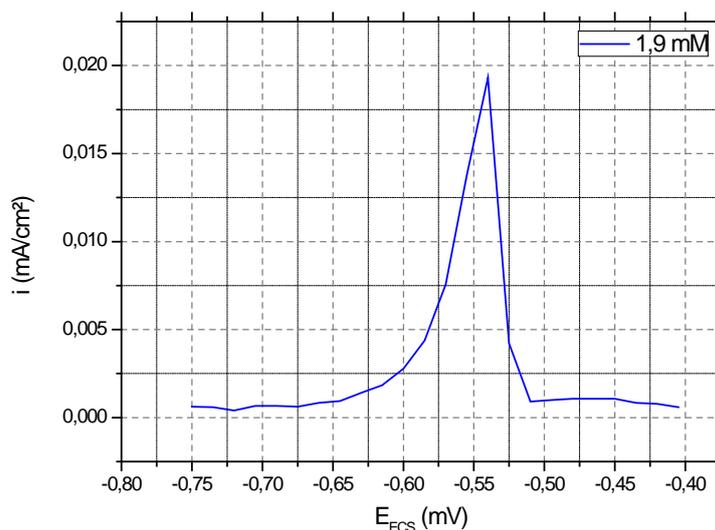


Figure III-17 : voltammogramme du SWV du Plomb (1.9 mM) tamponné, dans NaNO_3 aqueux (100 M) sur Carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

Les voltammogrammes des solutions restantes sont obtenus en utilisant les mêmes conditions décrites pour la solution à 1 mM précédente, les figures (IV-18, IV-19) regroupent les différents polarogrammes obtenus.

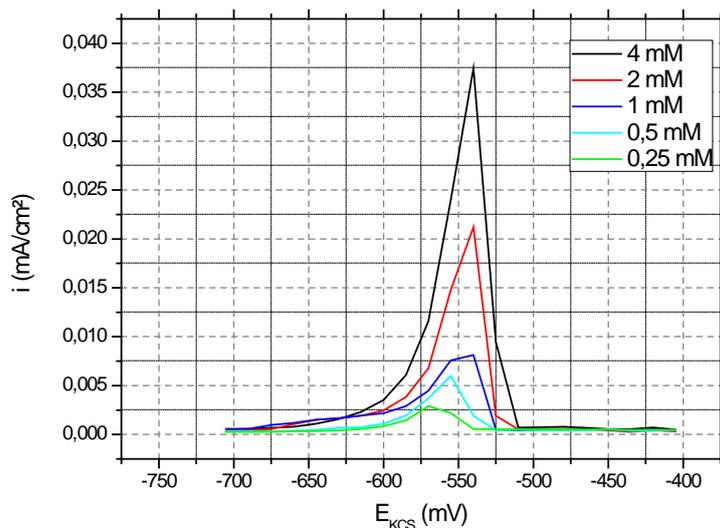


Figure III-18 : Voltamogramme de la SWV du Plomb (4, 2, 1, 0,5, 0,25 mM), dans NaNO_3 aqueux (100mM) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

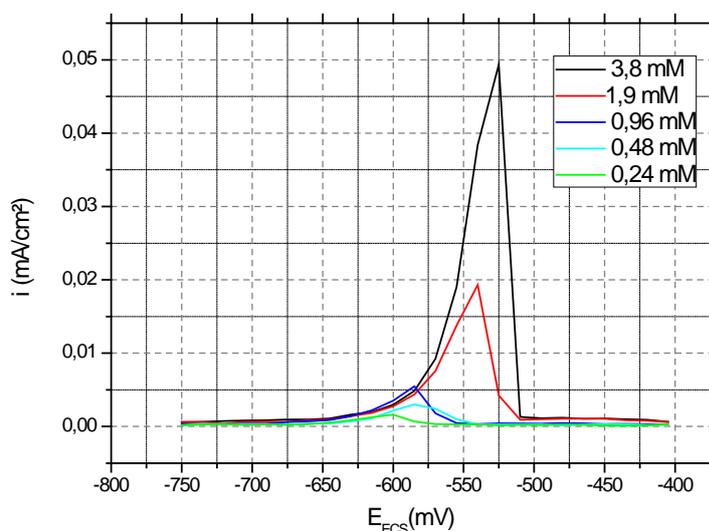


Figure III-19 : voltamogramme de la SWV du Plomb (4, 2, 1, 0,5, 0,25 mM) tamponné , dans NaNO_3 aqueux (100mM) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

IV-4-2. Obtention des courbes d'étalonnages du plomb à partir du SWV

Les courbes d'étalonnage sont obtenues en traçant le courant du pic de chaque voltamogramme contre la concentration de chaque solution standard du plomb.

Concentration (mM)	4	2	1	0,5	0,25
i du pic (mA/cm ²)	0,03746	0,02122	0,00813	0,006	0,00292

Tableau III-7 : tableau représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des voltamogrammes des solutions standard du plomb.

Concentration (mM)	3.8	1.9	0.96	0.48	0.24
i du pic (mA/cm ²)	0,0493	0,0193	0,0055	0,003	0,00162

Tableau III-8 : tableau représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des voltammogrammes des solutions tamponné standard du plomb.

L'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage linéaire dans le domaine de concentration du plomb étudié est $Y = 0.00068 + 0.0093x$, où Y représente la valeur du courant du pic en mA/cm² et x représente la valeur de la concentration de plomb exprimée en mM avec une coefficient de corrélation $R^2 = 0.987$. Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure III-20**, et $Y=0.026+0.084x$, est l'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage linéaire des concentrations tamponné du Plomb, avec $R^2=0.99$, **Figure III-21**.

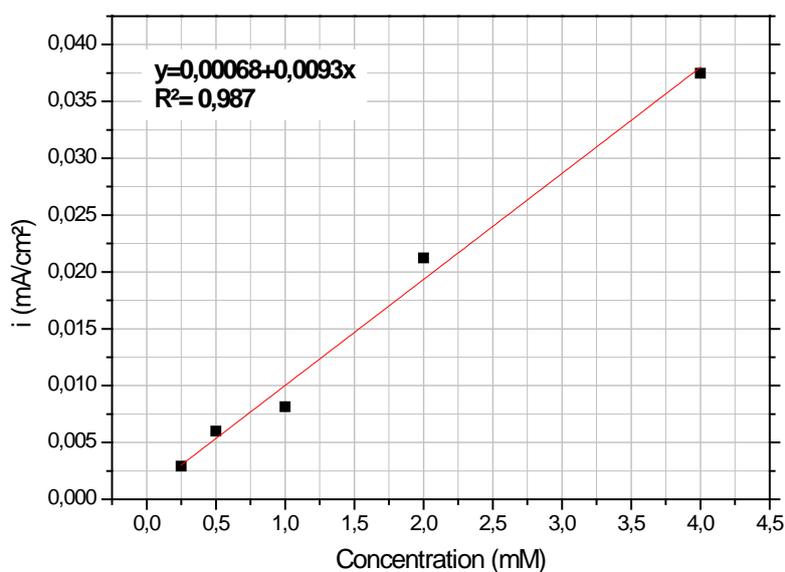


Figure III-20 : courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations du plomb sur une électrode de carbone vitreux.

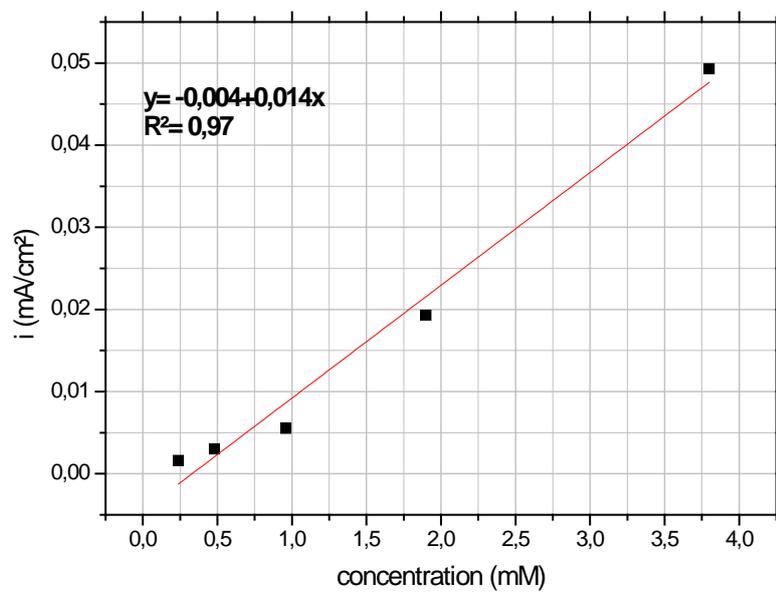


Figure III-21 : courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations du plomb tamponné sur une électrode de carbone vitreux.

V- Analyse des échantillons :

Le traitement des échantillons, consiste à une digestion le plomb contenu dans le Khôl dans de l'acide nitrique à 1M, et le faire analyser cette solution par méthode voltamétriques. (6)

On pèse 100mg de Khôl pour chaque échantillon et on le met dans une erlenmeyer et on ajoute 50ml d'acide nitrique 1M, et on les met sur agitateur pendant 24Heures. Après 24H d'agitation, on filtre les solutions sur papier filtre est on pèse le filtra après séchage à l'étuve et on passe ces solutions dans l'appareil. (6) (7)

On effectue les trois méthodes (CV, VHD, SWV) comme on fait avec la solution standards (les mêmes appareillages et les mêmes paramètres).

Après chaque solution, il faut bien laver la cellule, la rincer avec de l'eau distillée et la laisser sécher à l'étuve ; à la sortie elle doit être bien sèche.

On obtient les voltamogrammes et les polarogrammes suivants :

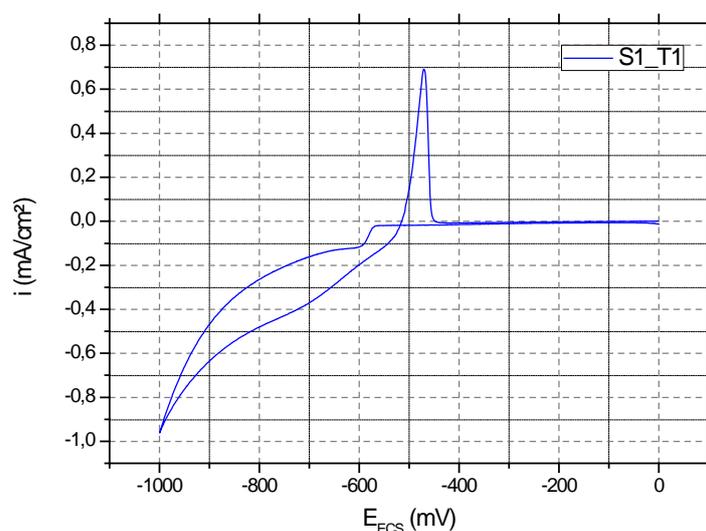


Figure III-22 : voltamogramme cyclique du plomb (échantillon S1_T1), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$

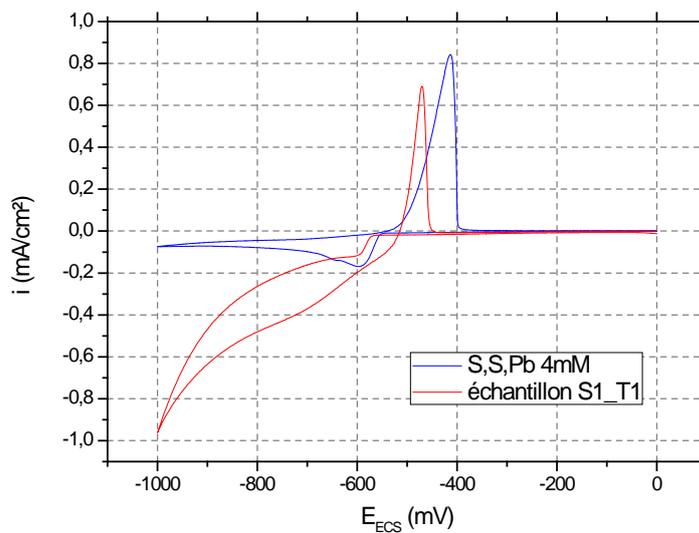


Figure III-23 : superposition des voltammogrammes cyclique du plomb (S.S. Pb 4mM) avec échantillon (S1_T1), sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$

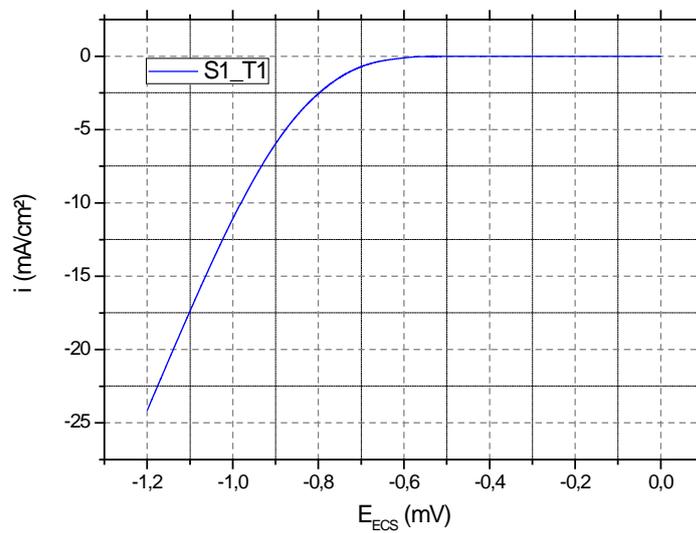


Figure III-24 : polarogramme du Plomb (échantillon S1_T1), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $\omega=1200\text{rpm}$.

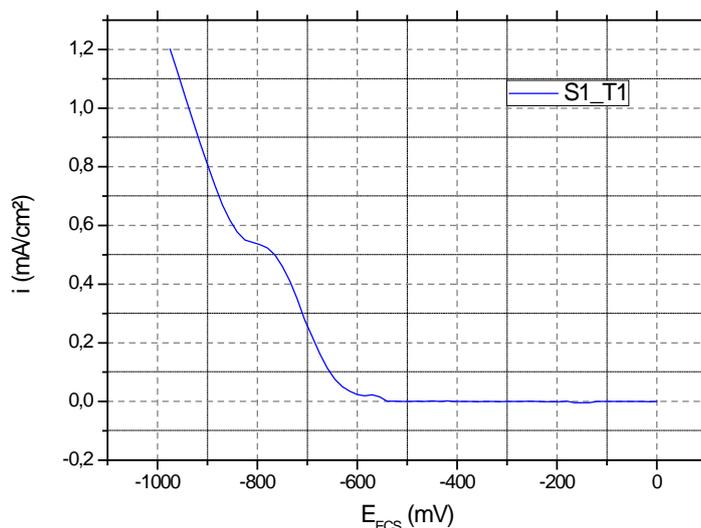


Figure III-25 : voltamogrammes de la SWV du Plomb (échantillon S1_T1), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

On obtient les valeurs suivantes :

Code d'échantillon	i_{pa}	i_f	$i_{p\ swv}$
S1_T1	0.6905 mA/cm ²	Non établie	0.0228 mA/cm ²
S2_Tr2	0.7321 mA/cm ²	Non établie	0.0397 mA/cm ²
S3_Tr3	0.6437 mA/cm ²	Non établie	0.0341 mA/cm ²
S4_Gi01	0.005 mA/cm ²	Non établie	0.0153 mA/cm ²
S5_Gt01	Non détectée	Non établie	Non détectée
S6_Gi03	Non détectée	Non établie	Non détectée
S7_Gi02	Non détectée	Non établie	Non détectée
S8_Gt02	0.65 mA/cm ²	Non établie	0.0455 mA/cm ²
Sb_rouge	Non détectée	Non établie	Non détectée
KTL	1.288 mA/cm ²	Non établie	0.094 mA/cm ²
KNTN	1.4584 mA/cm ²	Non établie	0.07156 mA/cm ²

Tableau III-09 : tableau représentatif des valeur du courant de pic pour chaque échantillon.

Remarque : tous les graphes(voltamogrammes et polarogrammes) des echantion sont dans l'annexe N°1

VI- Résultats et discussions :

VI-1. Présentation des résultats

On projète ces valeurs sur les courbes d'étalonnages (par Excel), on obtient les valeurs de concentration suivantes :

N° échantillons	Concentration en g (aqueux)	% en masse	Concentration en g (tamponné)	% en masse
01	0,03409249	34,09	0,03655326	36,55
02	0,03612617	36,1261707	0,0387642	38,7641999
03	0,0318046	31,8046011	0,03406595	34,0659535
04	0,00060522	0,60521529	0,00014717	0,14716566
05	< 10 ⁻⁵	< 0.01	< 10 ⁻⁵	< 0.01
06	< 10 ⁻⁵	< 0.01	< 10 ⁻⁵	< 0.01
07	< 10 ⁻⁵	< 0.01	< 10 ⁻⁵	< 0.01
08	0,03221036	32,2103593	0,03450708	34,5070784
09	< 10 ⁻⁵	< 0.01	< 10 ⁻⁵	< 0.01
10	0,06335108	31,6755406	0,06836209	34,1810446
11	0,07163246	35,81623	0,07736529	38,6826449
12	0,00033634	0,33633935	0,000014515	0,014514605

Tableau III-10 :tableau représentatif des valeurs de concentration du Plomb dans les échantillons, insi que leur pourcentage massique à partire du C.V.

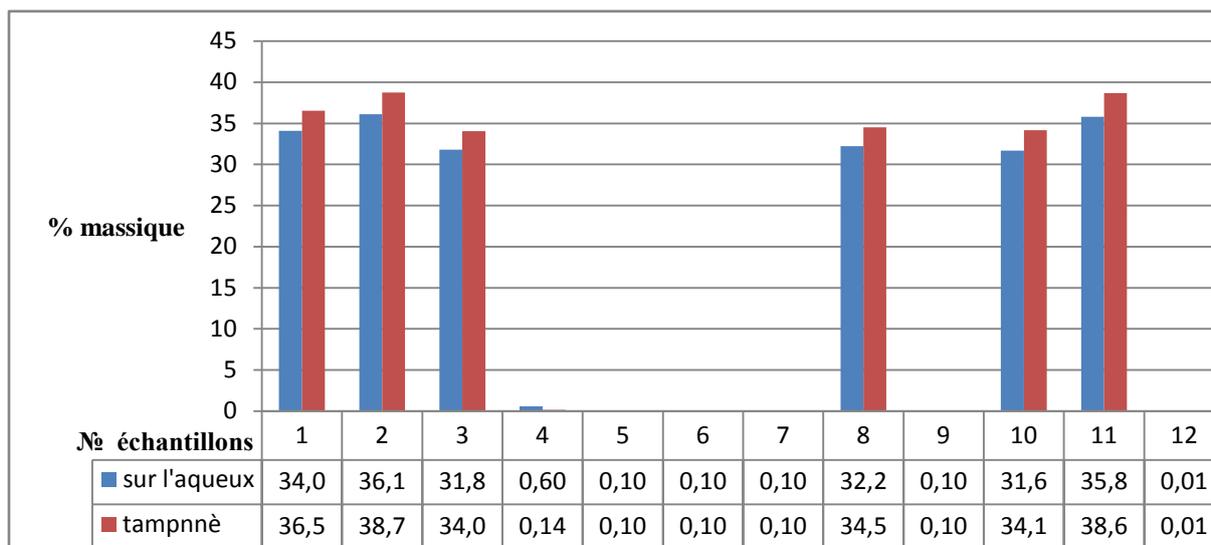


Figure III-26 :représentation graphique du % massique du Plomb dans les échantillons à partir du C.V.

N° échantillons	Concentration en g (aqueux)	% en masse	Concentration en g (tamponné)	% en masse
01	0,02456197	24,56	0,02129232	21,29
02	0,04332767	43,3276742	0,03403905	34,0390518
03	0,03710945	37,1094534	0,02981528	29,8152829
04	0,016234	16,2339979	0,01563549	15,6354873
05	<10 ⁻⁸	<0,0001036	<10 ⁻⁸	<0,0001036
06	<10 ⁻⁸	<0,0001036	<10 ⁻⁸	<0,0001036
07	<10 ⁻⁸	<0,0001036	<10 ⁻⁸	<0,0001036
08	0,04921278	49,212776	0,03803655	38,0365474
09	<10 ⁻⁸	<0,0001036	<10 ⁻⁸	<0,0001036
10	0,10428845	52,1442229	0,07544707	37,7235359
11	0,07874932	39,3746624	0,05809945	29,0497248
12	<10 ⁻⁸	<0,0001036	<10 ⁻⁸	<0,0001036

Tableau III-11 : tableau représentatif des valeurs de concentration du Plomb dans les échantillons, ainsi que leur pourcentage massique à partir du SWV.

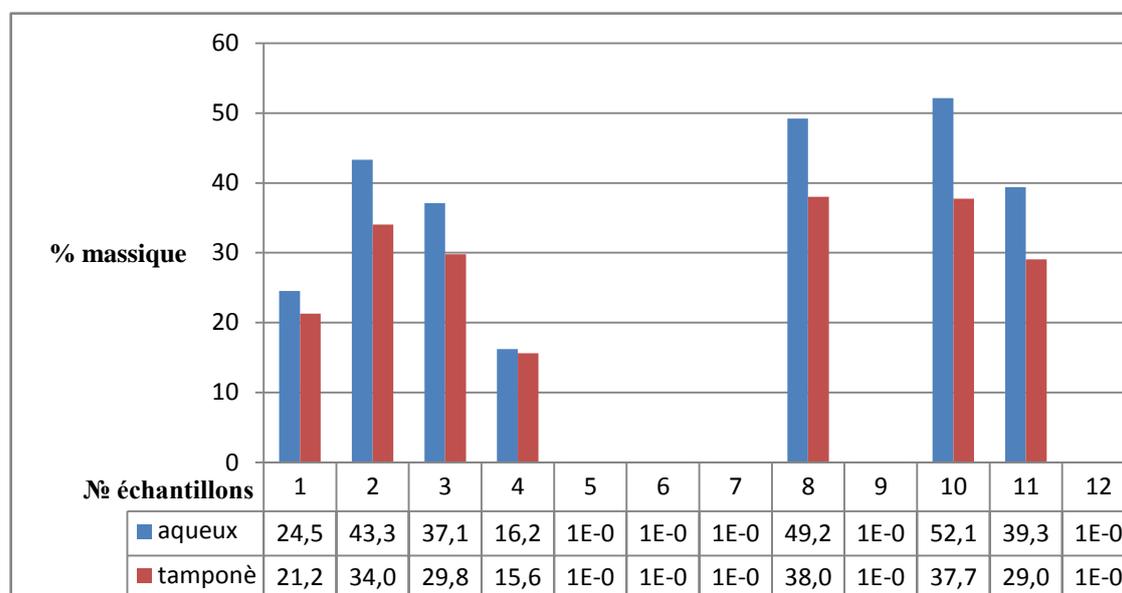


Figure III-27 :représentation graphique du % massique du Plomb dans les échantillon à partir du SWV

VI-2. Discussion des résultats

Les taux élevés du plomb dans les échantillons 1, 2, 3, 8,10 sont dus à la nature de la pierre utilisée (sulfure de Plomb ou galène "Pbs"), on constate que les traitements précédant leur broyage -cuisson au tajine, et à l'huile d'olive en plus du lavage au citron- n'ont pas éliminé le plomb contenu dans la pierre ; et cela est normal car il est dû à la nature même de la pierre (sel de plomb). Donc il n'est pas possible d'éliminer totalement le plomb contenu dans cette pierre et par conséquent le tamisa issu du broyage de cette pierre utilisée pour maquillage, va contenir certainement du plomb.

Dans l'échantillon N°4, on observe la présence de traces de plomb déterminé à partir du C.V. et une faible concentration détectée par SWV, cette différence de détection est due à la précision de cette méthode (SWV) dans le domaine à faible concentration. Cette faible concentration est due à la contamination de cette pierre (Antimoine) par du plomb au moment de l'extraction minière et donc une mauvaise purification du produit, (parce que le produit n'est pas sensé contenir du plomb -Antimoine Noire-).

L'échantillon 11 contient un taux élevé de plomb pourtant il ne devrait pas en contenir (naturellement). Ceci s'explique par : soit que ce produit n'a pas été purifié après extraction ; soit qu'il a été frelaté, cela veut dire qu'on y a ajouté du plomb (sous forme de galène) pour gagner du poids et favoriser la coloration en noir ; soit encore que ce n'est pas du tout de l'Antimoine.

Aucune trace détectée du plomb dans les échantillons 5, 6, 7, 9 et 12. Les échantillons 9 et 12 ne contiennent pas de plomb parce qu'ils n'en contiennent pas naturellement et ce sont des Sb_4S_2O (Kermésite) et qu'ils ont bénéficié d'un bon traitement après extraction minière ; en plus on ne peut pas tricher sur ce produit parce qu'il est de couleur rouge brique, et que si on lui ajoutait de la galène, sa couleur changerait et cela se verrait ; c'est un produit de qualité ce qui explique son prix élevé sur le marché. Les échantillons 6 et 7 ne montrent pas de traces de plomb car ils n'en contiennent pas, ce sont des produits sur norme : dans un emballage avec le nom d'entreprise de fabrication et une notice indiquant sa composition : le produit ne contient pas de plomb, il contient 50% d'Antimoine et 10% de kafor et 1% Pale-chobah 30% gras, sa marque est « SURMA AL-SHERIFAIN » d'origine indienne. L'autre échantillon provient du Pakistan, sa marque est "KHOJATI" mais pas de notice dans sa boîte.

Dans l'échantillon N°5 le plomb n'apparaît pas pourtant c'est une préparation, sensée en contenir au même titre que les échantillons 1,2,3 et 4, la non présence de plomb dans cet échantillon est due à sa nature, car après investigations, nous avons su qu'elle ne provenait pas de la galène broyée, c'est une préparation à base de charbon avec quelques additifs.

VII- Bibliographie

1. *Guide d'échantillonnage*. s.l. : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Septembre 2008.
2. *La démarche Analytique*. s.l. : www.pharma3.fr, 2007. année, Cours de Chimie Analytique 3ème.
3. **Lanez, P. Touhami**. *TP Introduction à la voltampérométrie cyclique*, C.U d'El Oued, 2011.
4. *Cyclic voltammetry and chronoamperometry of lead ions at carbon fibre electrodes*. **E., EDMONDS T. et M., PALSHIS E.** 1-2, 1988, *Analytica chimica acta*, Vol. 212.
5. *Assessment of Lead and Cadmium in Canned Foods by Square-Wave and Anodic Stripping Voltammetry*. **Ghanjaoui, Mohammed El Amine, Siji, Mohammed et Mama, El Rhazi.** 9, 2009, *Analytical Letters*, Vol. 42.
6. *Cyclic voltammetry applied to the characterisation of galena*. **I, CISNEROS-GONZALEZ, T, OROPEZA-GUZMAN, M. et I, GONZALEZ.** 02, s.l. : Hydrometallurgy, 1999, Vol. 53.
7. *Etude électrochimique de l'oxydation simultanée de la galène (PbS) et de l'éthylxanthate—condition de formation du xanthate de plomb en surface de la galène*. **O. Lam-Thia, M. Lamache ,and D. Bauer.** 02, s.l. : *Electrochimica acta*, 1984, Vol. 29.

Conclusion :

Cette étude menée sur la composition du khôl commercialisé sur le marché a permis de répondre à nos questions concernant la présence ou non du plomb dans le khôl; A la fin, nous avons pu conclure qu'il y a deux principales sortes de préparations du khôl qui circulent dans le marché:

- La première est dite "traditionnelle", elle est préparée à partir de la galène "PbS" après avoir subi divers traitements et mélangée à quelques additifs.
- La deuxième est préparée à partir d'Antimoine ou l'un de ses sels sans aucun additif. et cette préparation est sur norme du "*sunna*".

Après analyse des échantillons choisis, on a trouvé que ceux préparés à base de galène (préparations traditionnelles) contenaient des taux élevés de plomb tandis que les autres préparations à base de sels d'Antimoine n'en contenaient pas, c'est surtout la Kermésite (de couleur rouge brique).

Donc pour finir, seul le Khôl à base d'Antimoine ou de sels d'Antimoine préconisé dans "*la sunna*" ne contient pas de plomb et est sans danger pour la santé.

Comme recommandations nous citons:

- Un contrôle strict de la qualité des produits commercialisés sur le marché.
- Une étude sur l'effet de l'application du khôl contenant du plomb (traditionnelle) sur la santé.
- Des études complémentaires pour les différents constituants de ce maquillage notamment le soufre et l'Antimoine.

ANNEXE I

Voltammogrammes et polarogrammes des échantillons

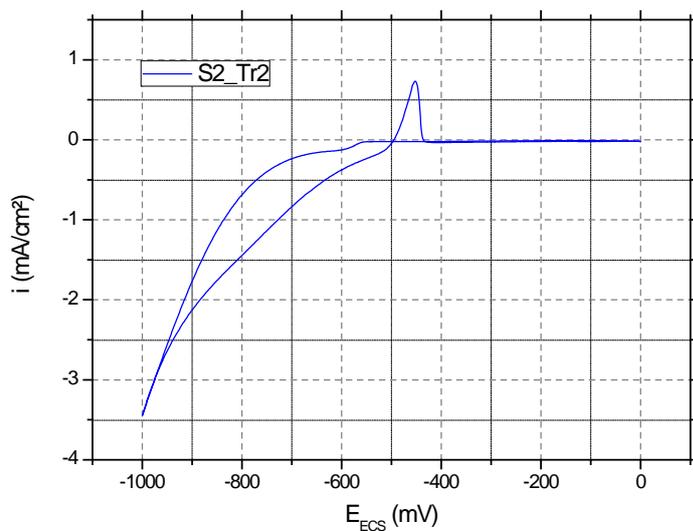


Figure 1: voltamogramme cyclique du plomb (échantillon 2), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$.

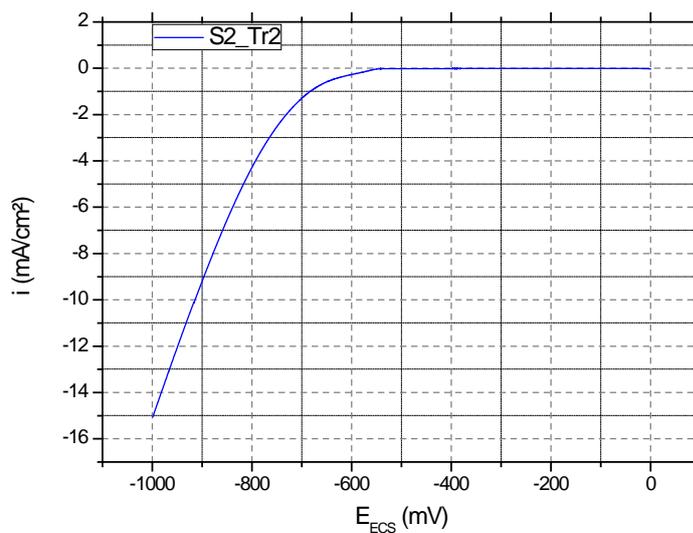


Figure 2: polarogramme du Plomb (échantillon 2), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $\omega=1200\text{rpm}$.

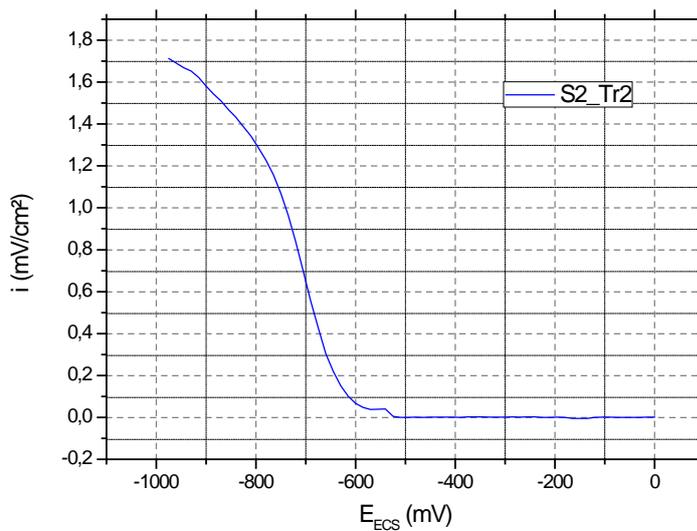


Figure 3: voltammogrammes de la SWV du Plomb (échantillon 2), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

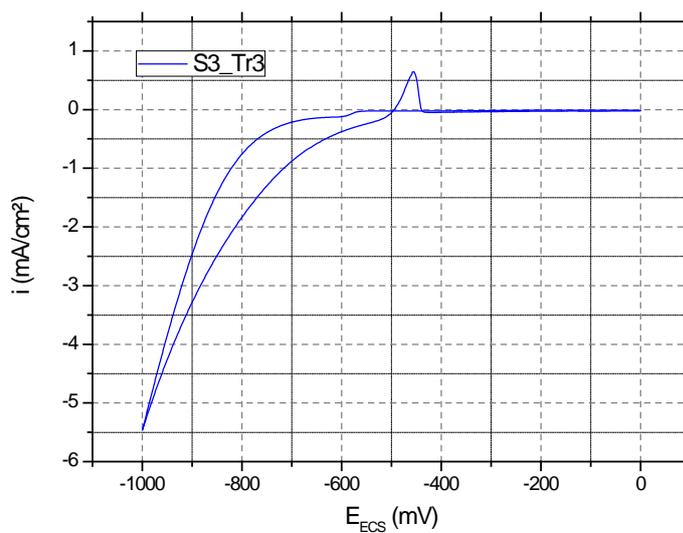


Figure 4: voltammogramme cyclique du plomb (échantillon 3), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100mV/s$.

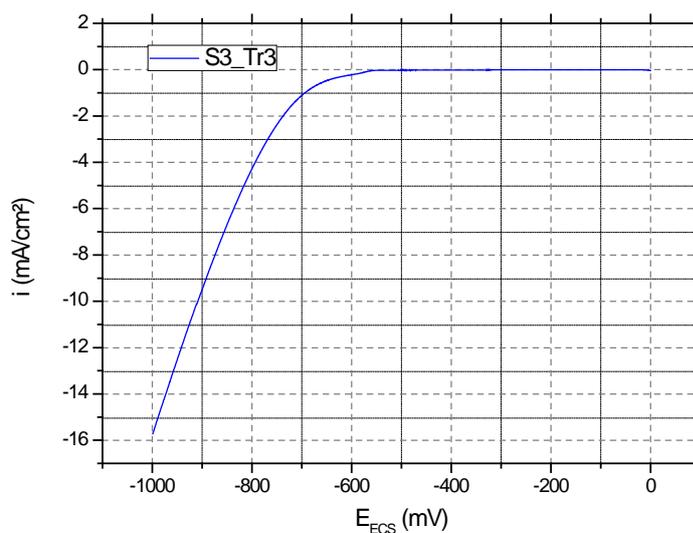


Figure 5: : polarogramme du Plomb (échantillon 3), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=30mV/s$ et $\omega=1200rpm$.

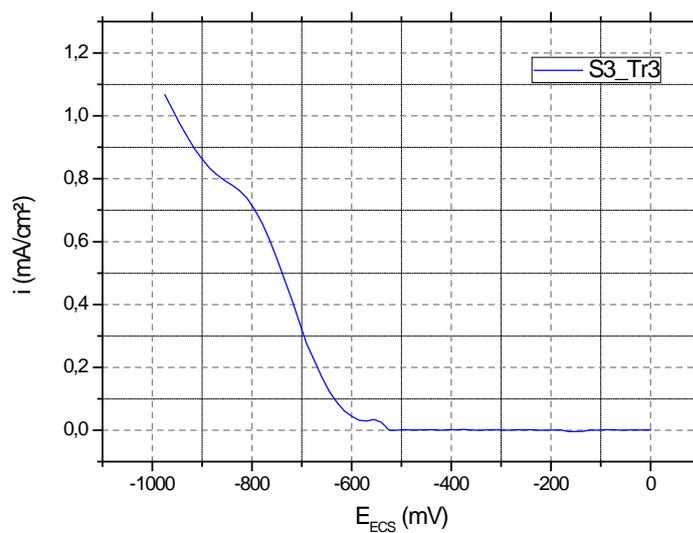


Figure 6: voltamogrammes de la SWV du Plomb (échantillon 3), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

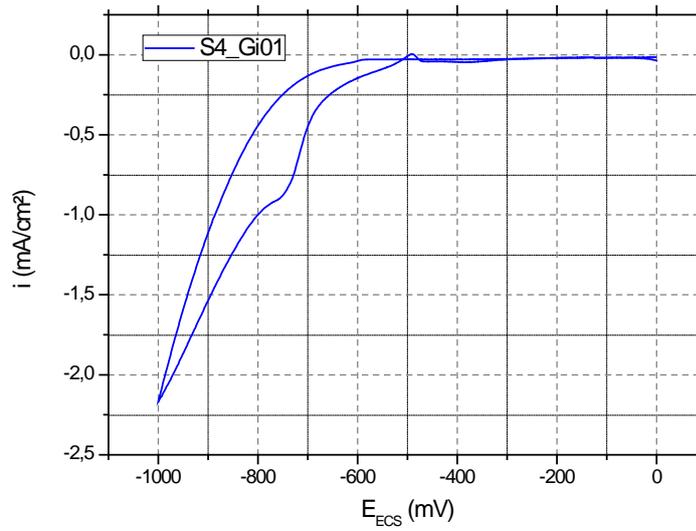


Figure 7: voltamogramme cyclique du plomb (échantillon 4), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100mV/s$.

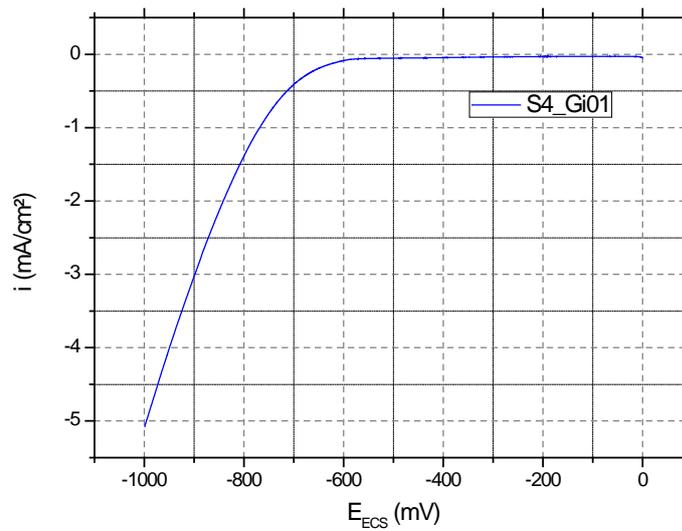


Figure 8: polarogramme du Plomb (échantillon 4), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=30mV/s$ et $\omega=1200rpm$.

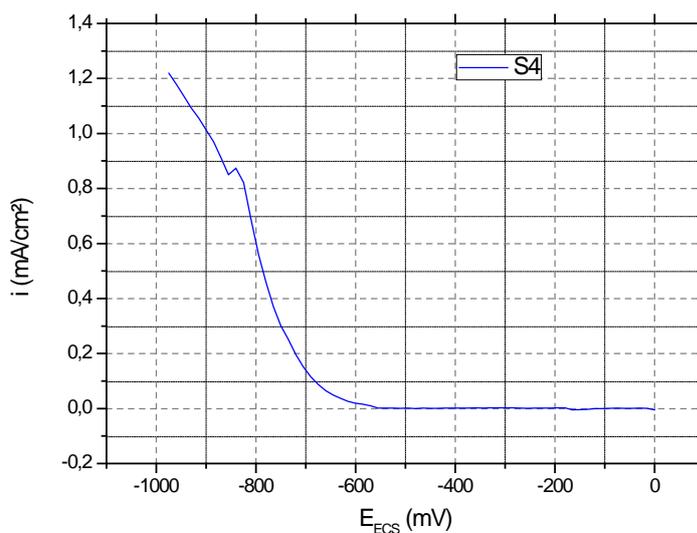


Figure 9 : voltamogrammes de la SWV du Plomb (échantillon 4), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

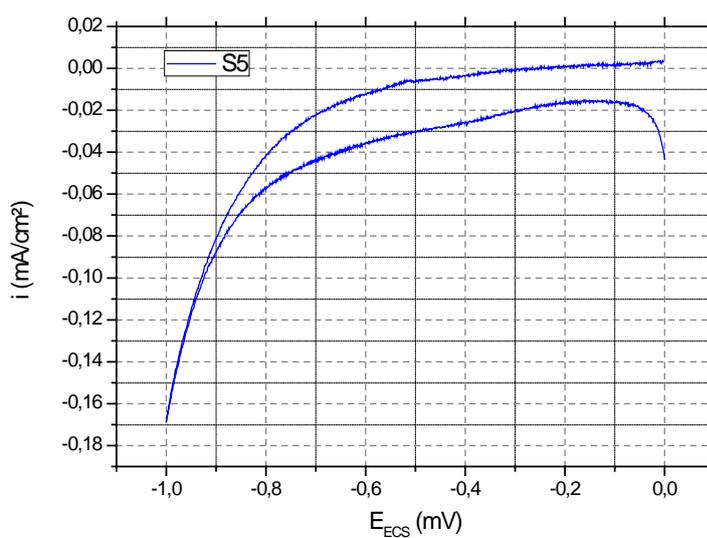


Figure 10 : voltamogramme cyclique du plomb (échantillon 5), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100mV/s$.

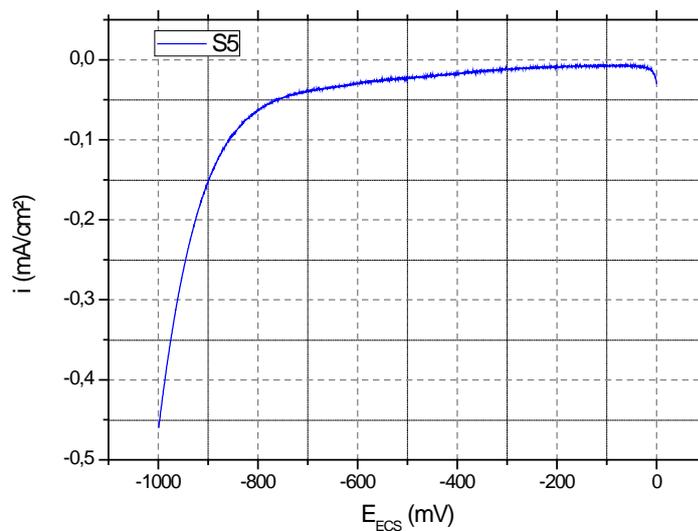


Figure 11 : polarogramme du Plomb (échantillon 5), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $\omega=1200\text{rpm}$.

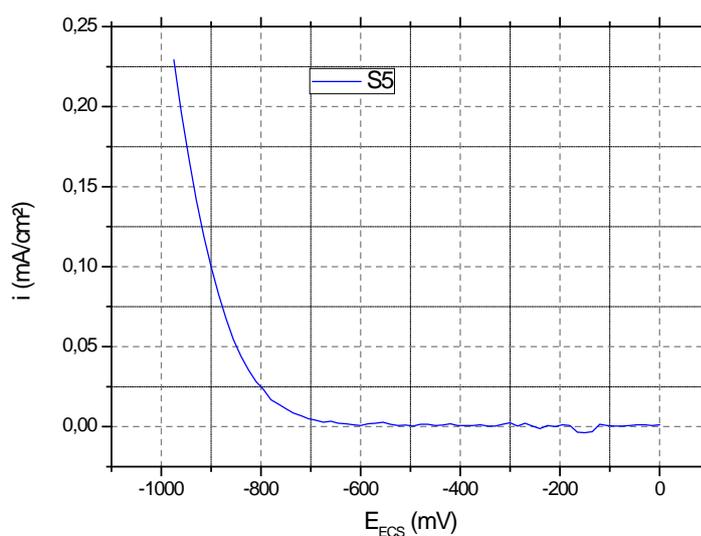


Figure 12 : voltammogrammes de la SWV du Plomb (échantillon 5), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

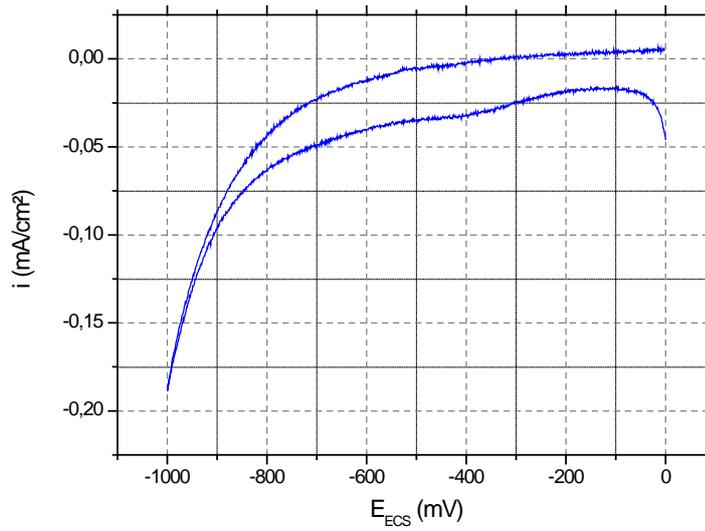


Figure 13: voltamogramme cyclique du plomb (échantillon 6), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$.

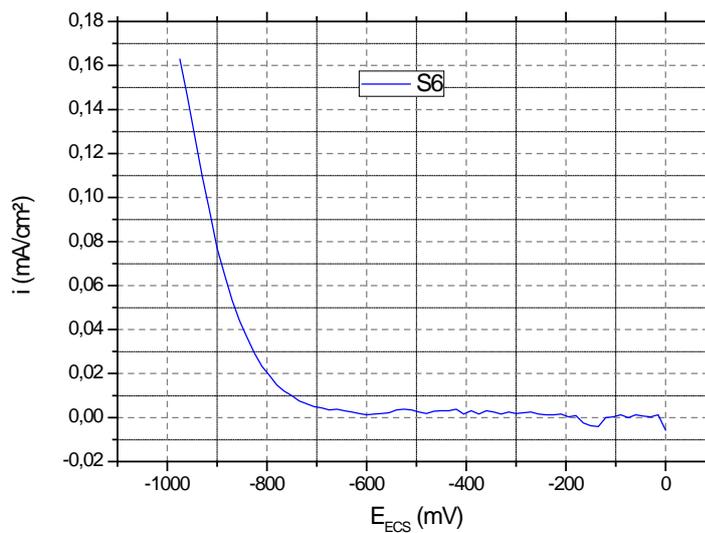


Figure 14: voltamogrammes de la SWV du Plomb (échantillon 6), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

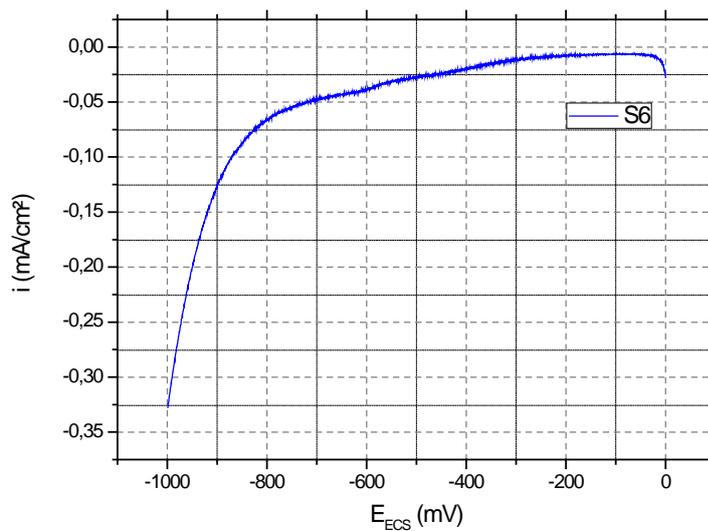


Figure 15 : polarogramme du Plomb (échantillon 6), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $\omega=1200\text{rpm}$.

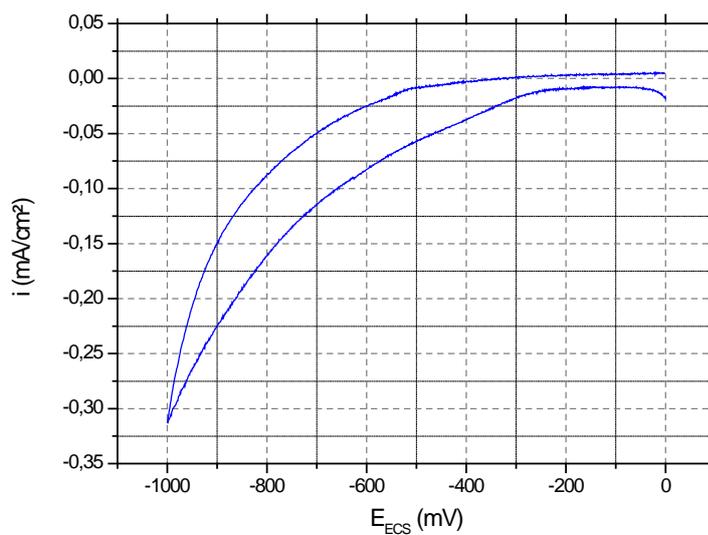


Figure 16: voltamogramme cyclique du plomb (échantillon 7), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$.

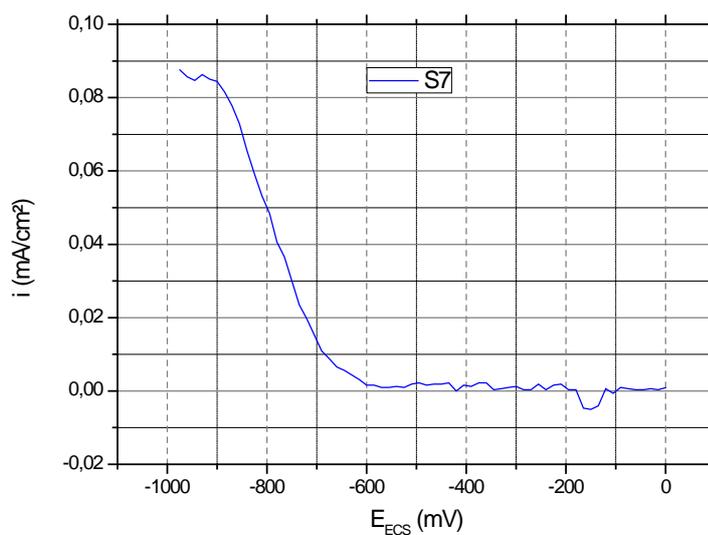


Figure 17: voltamogrammes de la SWV du Plomb (échantillon 7), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

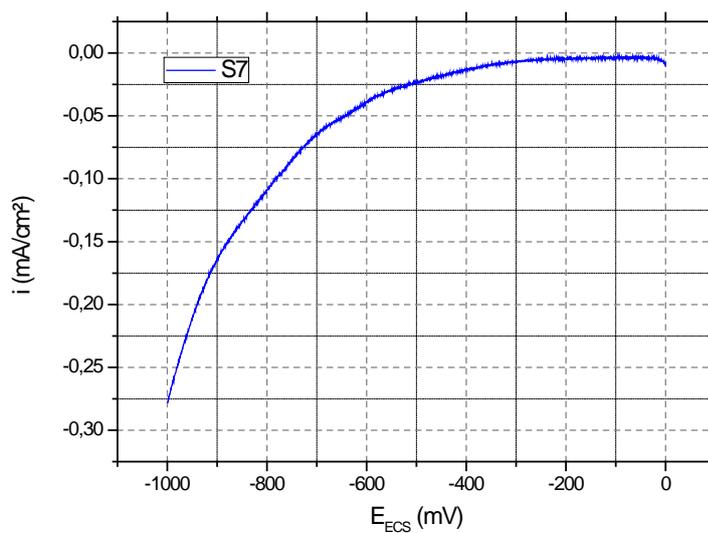


Figure 18: polarogramme du Plomb (échantillon 7), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $\omega=1200\text{rpm}$.

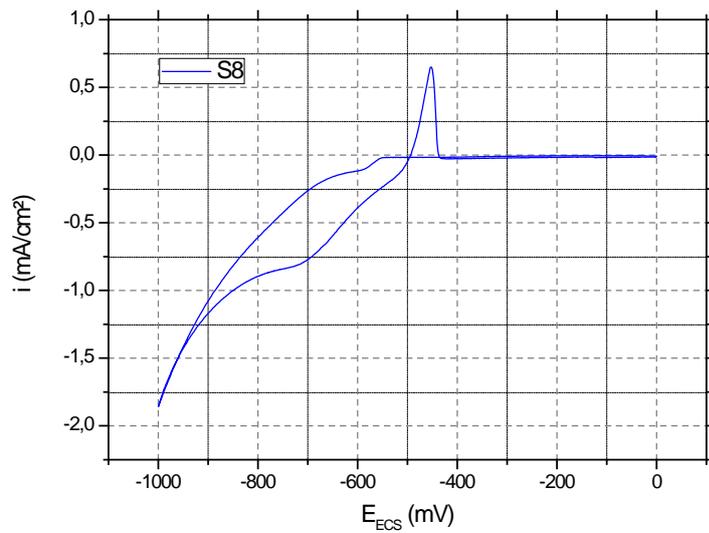


Figure 19: voltamogramme cyclique du plomb (échantillon 8), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$.

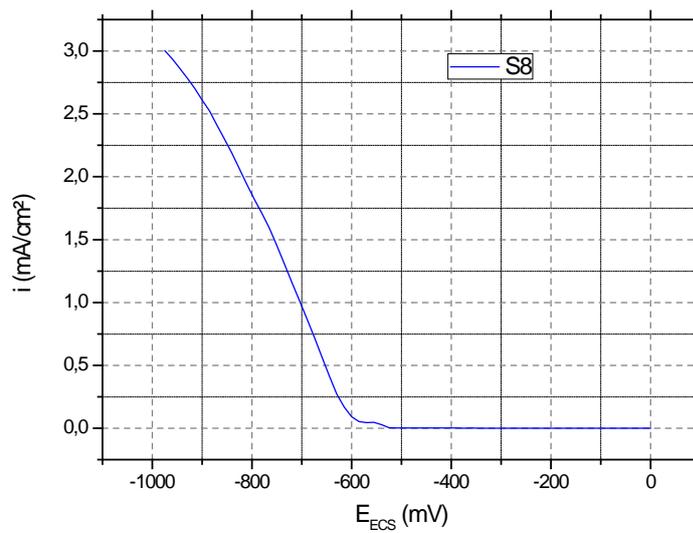


Figure 20: voltammogrammes de la SWV du Plomb (échantillon 8), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

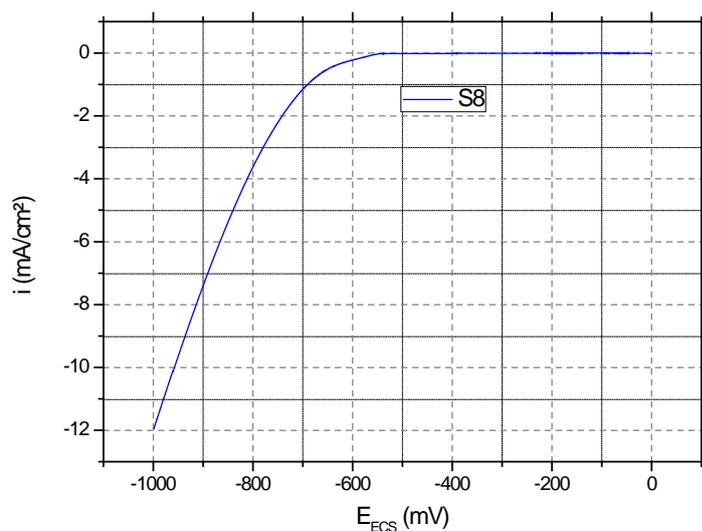


Figure 21; Figure 18: polarogramme du Plomb (échantillon 8), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $\omega=1200\text{rpm}$.

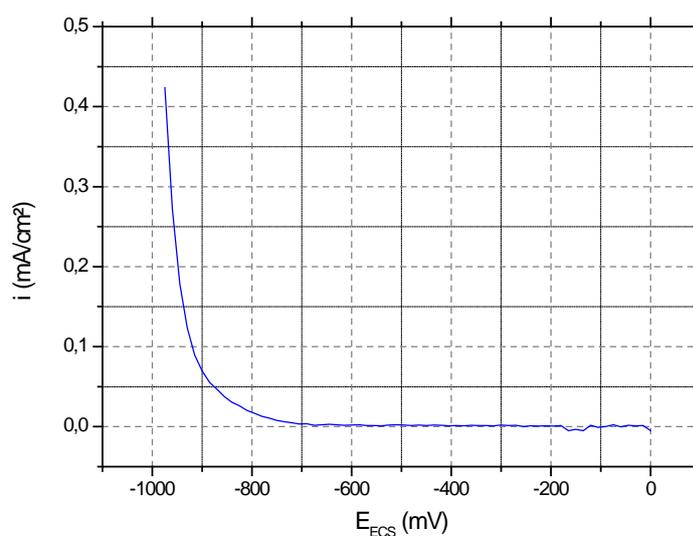


Figure 22: voltammogrammes de la SWV du Plomb (échantillon 9), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

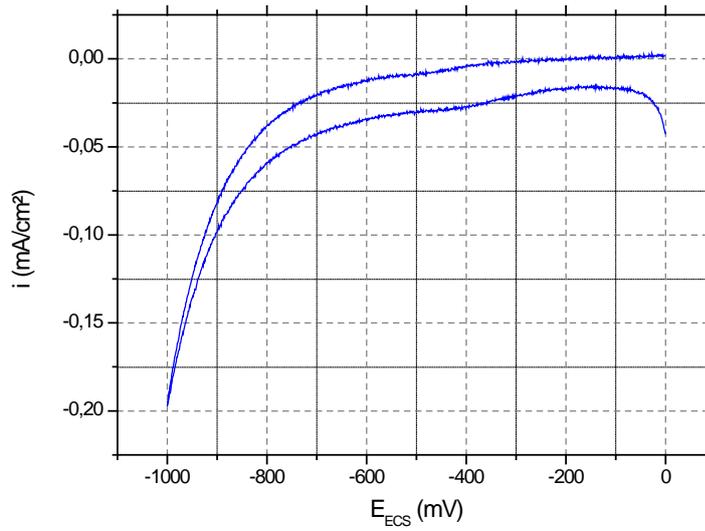


Figure 23: voltamogramme cyclique du plomb (échantillon 9), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100mV/s$.

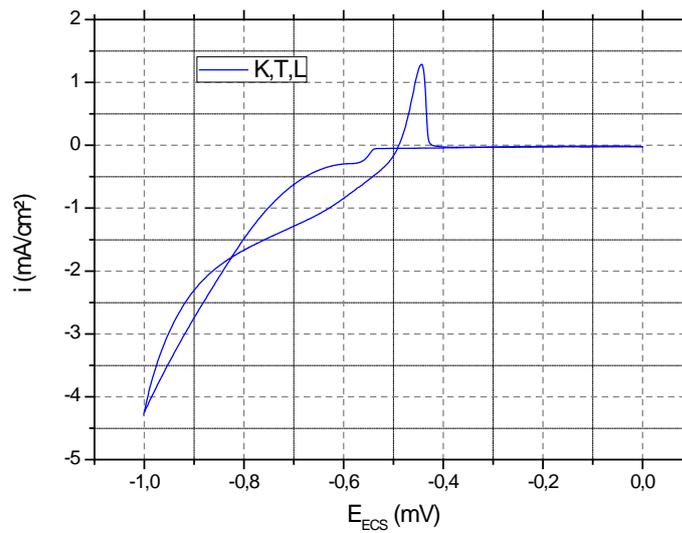


Figure 24: voltamogramme cyclique du plomb (échantillon 10), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100mV/s$.

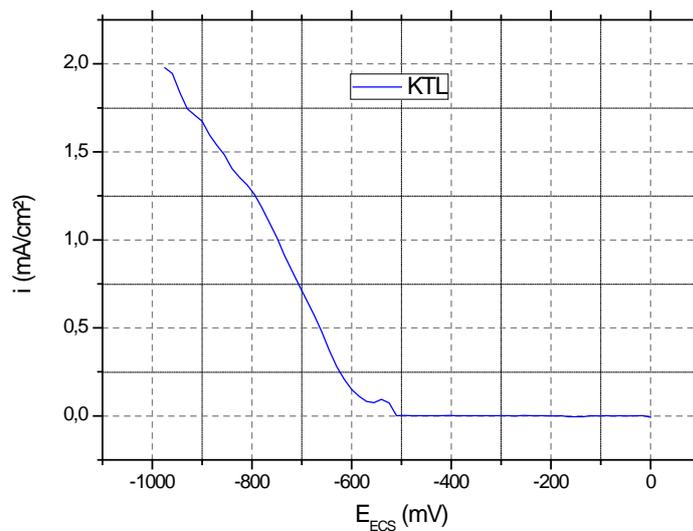


Figure 25: voltamogrammes de la SWV du Plomb (échantillon 10), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

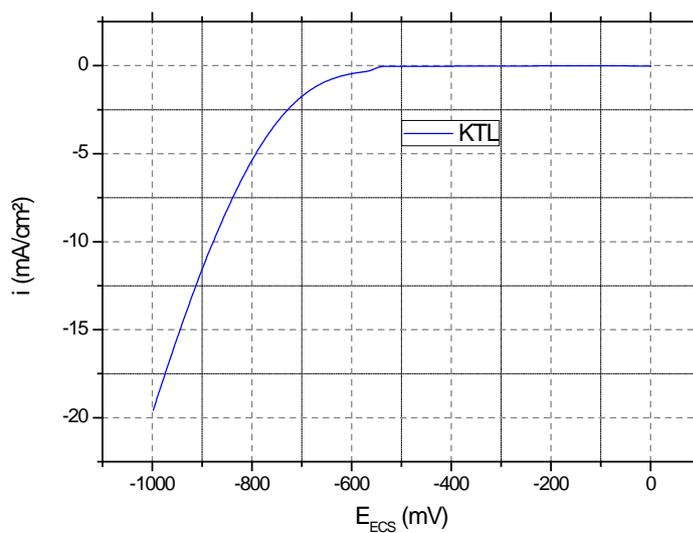


Figure 26: polarogramme du Plomb (échantillon 10), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=30\text{mV/s}$ et $\omega=1200\text{rpm}$.

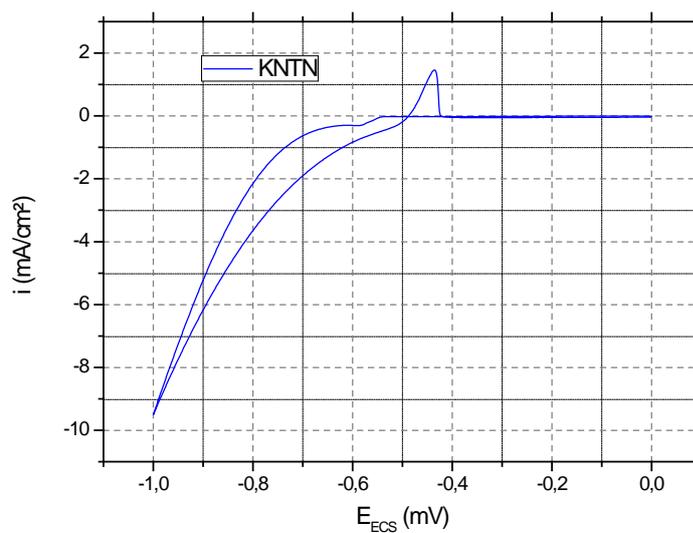


Figure 27: voltamogramme cyclique du plomb (échantillon 11), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100\text{mV/s}$.

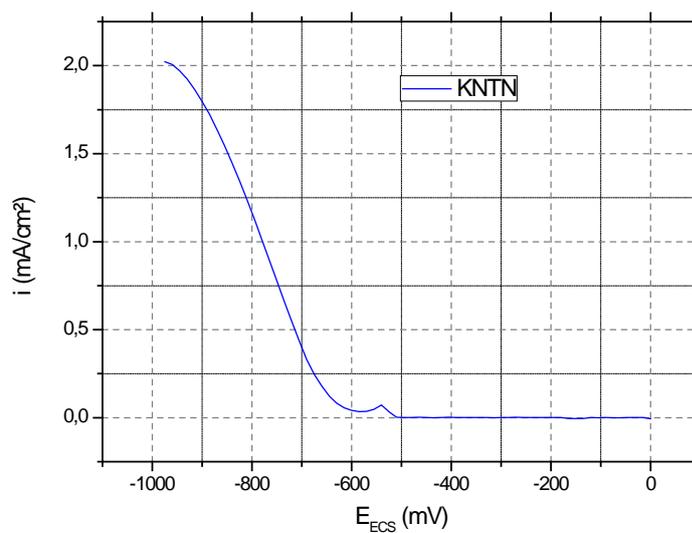


Figure 28: voltamogramme de la SWV du Plomb (échantillon 11), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

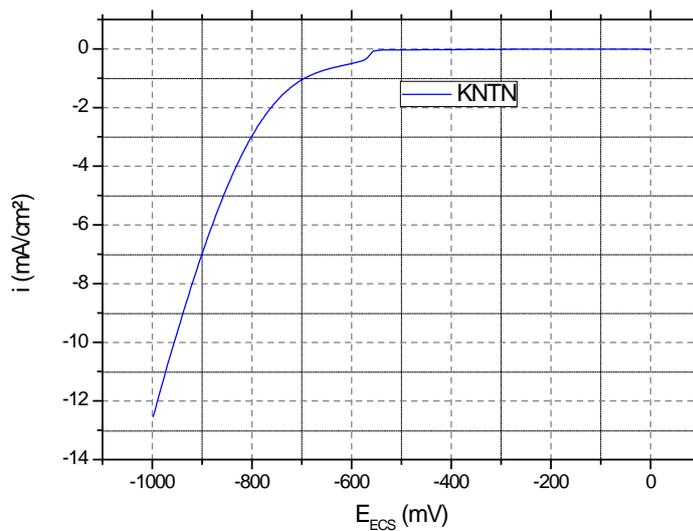


Figure 29: : polarogramme du Plomb (échantillon 11), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=30mV/s$ et $\omega=1200rpm$.

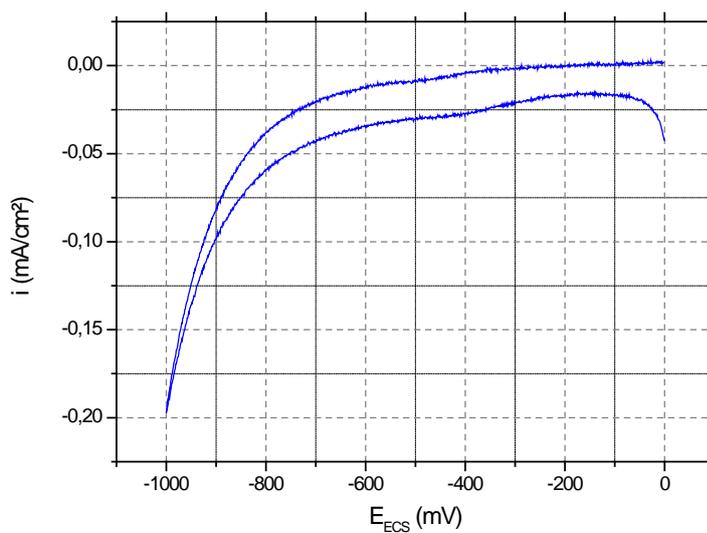


Figure 30: voltamogramme cyclique du plomb (échantillon 12), dans HNO_3 aqueux (1M) sur carbone vitreux à $v=100mV/s$.

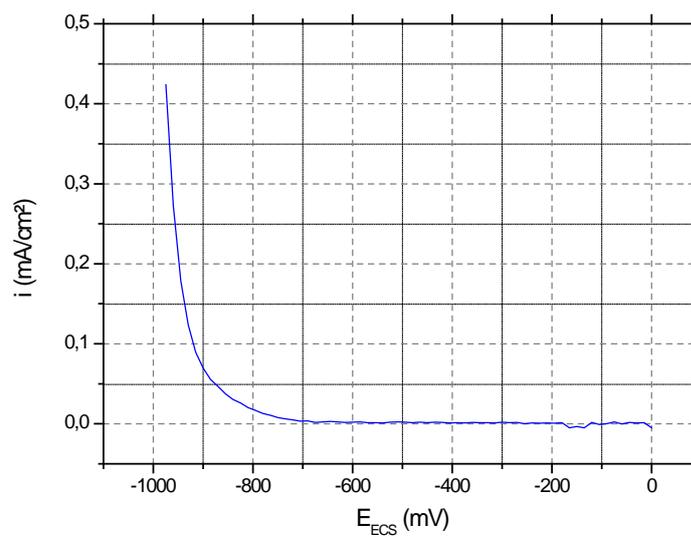


Figure 31: voltamogramme de la SWV du Plomb (échantillon 12), dans HNO₃ aqueux (1M) sur carbone vitreux à amplitude= 15mV, et pulse=50mV.

ANNEXE II :

Article "in press"

Une partie de ce travail a été soumis et accepté pour publication dans **International Journal of Toxicology and Applied Pharmacology**.

Determination of total lead (II) in commercial kohl by cyclic voltammetry at a glassy carbon electrode

T. Lanez¹, A. Rebiai¹, M. A. Saha² and M. Alia²

¹VTRS Laboratory, University Centre of El-Oued, P.O. Box 789, 39000, El-Oued, Algeria

²Chemical engineering department, University of Biskra, P.O. Box 145, 07000, Biskra,
Algeria

lanezt@gmail.com

Abstract

Since no studies were carried out on kohl (surma) pollution with lead using voltammetry techniques, the present work aimed at measuring lead contamination in several kohl samples purchased from Algeria retail stores. Twelve commercial samples of kohl were analyzed for their contents of lead using cyclic voltammetry techniques. The results showed up to 35% of lead present in kohl, this concentration was over the safe limits of lead set by the world health organization standards. However; only five commercial samples of kohl tested contained less than 0.05% lead. Complete recovery of lead from the kohl was obtained by simple nitric acid digestion.

Keywords: kohl, surma, lead, cyclic voltammetry.

1. Introduction

Kohl is widely used traditional eyeliner in all Islamic countries because its use is encouraged within the “sauna”, the religious behavioral guidelines of the Islamic belief. Undoubtedly the “sauna” identifies kohl as a free lead substance. However, analysis consistently revealed that the main composition of kohl is lead[1-2]. However Kohl that contains lead may be a pervasive source of lead poisoning, which usually occurs from repeated exposure to small amounts of lead. Contamination of kohl by lead may originate from leaded paint in production equipment or from contaminated dust. Kohl also may be contaminated with lead if

they are manufactured with ingredients that naturally contain lead or are produced under conditions that could introduce lead into the ingredients.

Lead is a toxic metal that can be harmful to a human health. Once absorbed by the body, lead can damage the brain, nervous system, reproductive system, kidneys and other parts of the body[3]. The high toxicity of lead is due to its stability and accumulation in human body.

Recent reports showed that lead poisoning in childhood can cause a lifetime negative effect on intelligence and learning abilities, the effects of which persist long after the initial exposure to lead[4]. Kohl contaminated with lead could be the cause of countless unexplained third-world infant deaths, and a significant contributory factor to early mortality?

Several methods have been reported for the analysis of lead, such as atomic absorption spectrometry[5,6], atomic emission spectrometry[7] high performance liquid chromatography[8], inductively coupled plasma-mass spectrometry[9] and neutron activation analysis[10]. However, these techniques have some disadvantages such as complicated operation, high cost of maintenance expensive apparatus and requiring well-controlled experimental conditions. However, the electrochemical methods for the determination of lead are of the most favorable methods because of their low cost and easy operation[11]. The aim of this study is to investigate the possibility of using cyclic voltammetry techniques for quantifying lead in commercial kohl.

In cyclic voltammetry techniques the potential is varied in some systematic manner to cause electroactive chemical species to be reduced or oxidized at the electrode surface. The peak current, is proportional to the chemical species concentration over a given concentration range, and is given by the Randles-Sevcik equation,

$$i_p = 0.269 \cdot 10^5 \times A \times n^{\frac{3}{2}} \times D^{\frac{1}{2}} \times C \times \nu^{\frac{1}{2}}$$

where

A, electrode area in cm²

n , number of electrons transferred in the electrochemical reaction

D , diffusion coefficient in cm^2/s

C , concentration in mol/cm^3

v , scan rate in V/s

2. Material and methods

2.1. Chemicals

All reagents were of analytical grade.

Lead biacetate (99.5%), sodium nitrate (99%), nitric acid (99%), acetic acid (99%), were all purchased from biochem chemopharma Co.

2.2. Kohl samples

Samples of kohl were purchased from Algeria retail stores, most of these samples originated from Pakistan, India, and Saudi Arabia.

2.3. Instrumentation and software

Cyclic voltammetry measurements were performed using PGZ301 potentiostat (radiometer analytical SAS) and a voltammetric cell with a volumetric capacity of 50 mL containing a glassy carbon electrode (GCE) working electrode (radiometer analytical SAS), a Pt wire counter electrode, and an $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ reference electrode (3.0 M KCl). Solutions were deoxygenated with high purity nitrogen for 3 min prior to each experiment. Data acquisitions were accomplished with a Pentium IV (CPU 3.0 GHz and RAM 1 Gb) microcomputer using VoltaMaster software version 7.08 (radiometer analytical SAS). Graphs plot and calculus were carried out using OriginLab software version 2.0 (Integral Software, France).

2.4. Preparation of standard solution of lead (II)

The stock solutions of lead (II) were prepared by dissolving 1.3 g of lead diacetate in 1L aqueous solution of sodium nitrate (0.1 mol/L) to give 4.10^{-3} mol/L lead (II) standard solution.

2.5. Digestion of kohl samples

A sample of kohl (100 mg) was dissolved in 50 mL aqueous nitric acid solution (2M) and the resulting suspension was stirred for 2h at room temperature. It was then filtered, the filtrate was transferred to the voltammetric cell and the electrochemical measurements were carried out.

3. Results and discussion

3.1. Cyclic voltammetry measurements

Cyclic voltammetry measurements were performed in an electrochemical cell with a volumetric capacity of 50 mL containing a glassy carbon electrode working electrode (radiometer analytical SAS), a Pt wire counter electrode, and an Hg/Hg₂Cl₂ reference electrode (saturated with KCl). The potential was swept in inverse scanning mode starting from 900 to 0 mV with a scanning rate of 100 mV/s. To avoid reducing the sensitivity of the working electrode, the latter was polished after each cycle by rubbing its surface using alumina oxide (particle size 0.3 μ m) before every electrochemical assay. After polishing it was rinsed thoroughly with bidistilled water for 30 s. In order to reduce adsorption on glassware, the electrochemical cell, calibrated flasks and pipettes were previously soaked in 30% nitric acid for 24 hours and rinsed with deionized water [12].

The recorded cyclic voltammograms of lead solutions in the range of concentrations 4, 2, 1, 0.5, 0.25 mM/L are represented in (Fig.1).

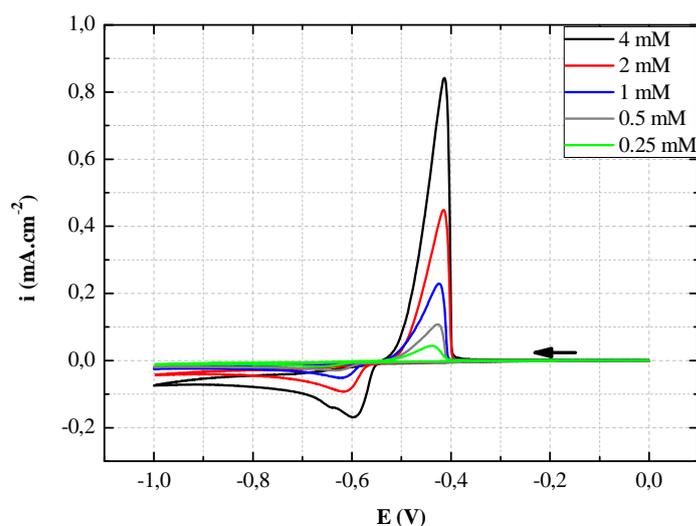


Fig.1: Cyclic voltammograms referring to different Pb(II) concentrations at 100 mV/s on 3 mm-diameter glassy carbon working electrode, in aqueous NaNO₃ (0.01 M)

The calibration graph is obtained by plotting the peak current of the anodic curve of the voltammogram of each sample of the standard versus its concentration. Lead diacetate was used as a standard in the calculation of the concentration of studied kohl samples because its anodic peak current displays excellent linearity toward lead concentrations.

As it can be seen from figure (1) there is an increase in oxidation peaks current with the increase in lead concentrations which leads to a linear relation between these two parameters.

The oxidation peaks current are summarized in (Table 1).

C (mM/L)	i_{pa} (mA.cm ⁻²)
4	0.84
2	0.45
1	0.23
0.5	0.11
0.25	0.044

Table 1. Oxidation peaks current obtained from cyclic voltammograms of lead

The equation obtained from the linear calibration graph in the studied concentration range for lead (II) in aqueous NaNO_3 is $y = 0.007 + 0.421x$ (where y represents the value of oxidation current and x , the value of lead (II) concentrations, expressed as mM/L) with a correlation coefficient of $R^2 = 0.9969$. Results obtained are shown in (Fig.2).

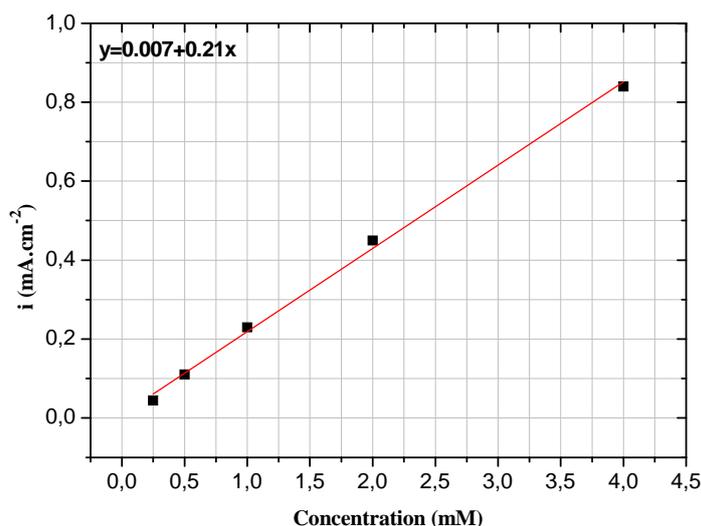


Fig.2: Calibration curve obtained by cyclic voltammograms for different Pb(II) concentrations at 100 mV/s on 3 mm-diameter glassy carbon working electrode in aqueous NaNO_3 (0.01 M).

3.2. Voltammetric lead determination

50 mL of the digested kohl solution was introduced into the electrochemical cell and the oxidation peak current of the voltammogram was recorded. The above procedure was repeated for all samples. The concentration of lead in kohl samples was obtained using the density of the oxidation peak current of the corresponding voltammogram. (Fig.3) shows different voltammograms of the twelve studied kohl samples.

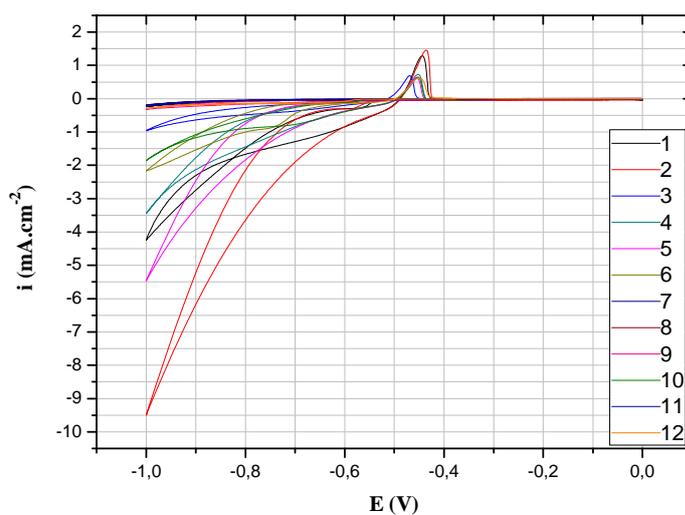


Fig.3. Cyclic voltammograms referring to different kohl concentrations

In order to get a better reading of peak current density, the voltammograms are retraced in the range of potential: -0.50 to -0.40 V as shown on (Fig.4). The potential shift is probably due to the increase of the resistance solution.

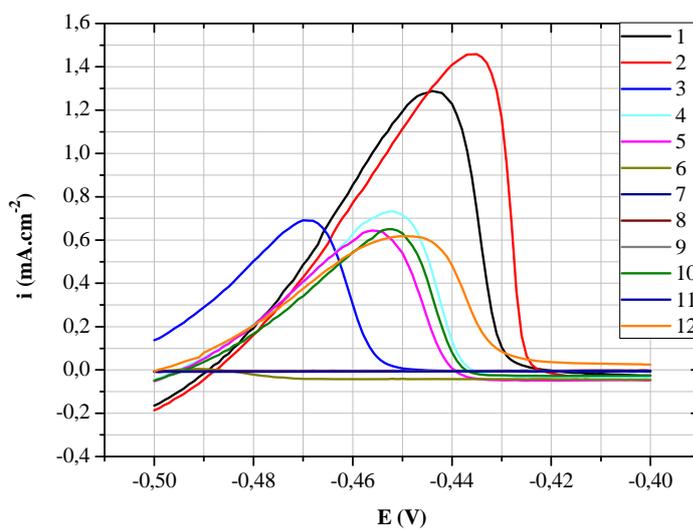


Fig.4 Cyclic voltammograms referring to different kohl samples

Table 2 shows kohl samples, their origin and level of contamination of lead, all samples were tested in replicates.

Sample	Origin	$i_{pa}(mA/cm^2)$	Lead %
1	Unknown	1.29	31,65
2	Saudi Arabia	1.46	35,84
3	Unknown	0.69	33,69
4	Unknown	0.73	35,67
5	Unknown	0.64	31,23
6	India	*	< 0.05*
7	Unknown	*	< 0.05*
8	Pakistan	*	< 0.05*
9	Saudi Arabia	*	< 0.05*
10	Unknown	0.65	31,72
11	Saudi Arabia	*	< 0.05*
12	Saudi Arabia	0.62	15,12

*Value below the detection limit.

Table 2. Lead content of kohl samples

4. Conclusion

Seven of the twelve kohl samples analyzed in this work contained high detectable amounts of lead when digested with HNO_3 . The concentration of lead in six studied samples was found to contain in excess of 30% lead, one contained 15% lead, and this level is considered to be over the safe limits according to the world health organization standards. The remaining five samples were found to be below the detection limit of lead by voltammetry cyclic which is less than 0.05%.

5. References

- [1] J. Topham, Traditional Crafts of Saudi Arabia, Stacey International, London, 1981.
- [2] H. Ross, The Art of Arabian Costume, Stacey International, London, 1981.
- [3] T. Agusa, T. Kunito, K. Ramu, C. Chamnan, P.T.K. Trang, T.B. Minh, A. Subramanian, H. Iwata, P.H. Viet, T.S. Tana and S. Tanabe, Lead contamination and its human health effects in India, Vietnam and Cambodia, Biomed Res. Traces Elements, 17 (2006) 413-416.
- [4] H. Needleman, A. Schell, B. Bellinger, A. Leviton, E. Allred, The long term effects of exposure to low doses of lead in childhood. N. Engl. J. Med. 332(2) (1990) 83-88.

- [5] A. Zacharia, S. Gucer, B. Izgi, A. Chebotarev, H. Karaaslanm, *Talanta*, 72 (2007) 825.
- [6] H. P. Mhaske, V. V. Vaidya, S. Shailajan, G. Singh, K. M. Dalvi, Determination of some heavy metals from medicinal plants, *Pueraria tuberosa*, by atomic adsorption spectrometry technique. *Nat. Environ. Poll. Technol.*, 5 (2006) 389,391.
- [7] Y. J. Zhou, G. Wang, J. Zhou, G. Tao, Determination of trace amounts of lead, arsenic, nickel and cobalt in high-purity iron oxide pigment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after iron matrix removal with extractant-contained resin. *Anal. Chim. Acta*, 584 (2007) 204-209.
- [8] Q. Hu, G. Yang, H. Li, X. Tai J. Yin, Study on Determination of Seven Transition Metal Ions in Water and Food by Microcolumn High-Performance Liquid Chromatography. *J. Bull. Korean Chem. Soc.*, 25 (5) (2004) 694-698.
- [10] L. Dias, F. Pierre, T. D. S. Maia, S. M. Mesquita da Silva, M. A. Frescura, V. L. Welz, B. Curtius, *A. J. Spectrochim. Acta Part B*, 57 (2003) 2003.
- [11] J. G. Ayenimo, A. M. Yusuf, A. S. Adekunle, O. W. Makinde, Heavy Metal Exposure from Personal Care Products, *Bull Environ Contam Toxicol* 84 (2010) 8–14
- [12] A. Niazi, S. Sharifi, E. Amjadi, Least-squares support vector machines for simultaneous voltammetric determination of lead and tin: A comparison between LS-SVM and PLS in voltammetric data, *J. Electroanal Chem*, 623(2008) 86-92
- [13] W. Kim¹, J. E. Yang, G.B. Jung, B.J. Park, S. W. Park, J. K. Kim¹, O. K. Kwon, G. H. Ryu, bioavailability and safety issues of heavy metals in paddy soil-rice continuum in korea environmental pollution, 104 (1999) 271-282.