

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-KHENCHELA-  
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE  
Département de génie industriel



جامعة عباس لغرور - خنشلة-  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم الهندسة الصناعية

**Domaine :** Science et Technique  
**Filière :** Génie des procédés  
**Spécialité :** Génie des procédés/ environnement

Thèse

Présentée et soutenue publiquement en 2021

Par

Kouchar Souad

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Abbes Laghrou-Khenchela-

Thème

## Nouveaux capteurs a ion-sélectifs pour la détection des métaux lourds dans les eaux réelles

Soutenu devant la commission d'examen composée de :

Prof.	Nadjar Zouhir	U. Khenchela	Président
Prof.	Messaoud Benounis	U. Khenchela	Directeur
Prof.	Ferkous Fouad	U. d'Annaba	Examineur
Prof.	Affoun Abed Mohamed	U. Guelma	Examineur
Dr.	Makhlouf Azzedine	U. Khenchela	Examineur

## ملخص

يقترح هذا العمل تطوير لاقط كهروكيميائي بسيط وغير مكلف وحساس للغاية يعتمد على غشاء بوليمري جديد يشتمل على الكينتين (6-فور فوريلامينوبورين) كجزء حساس يوضع على سطح قطب كربون زجاجي. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو التحقيق في إمكانية تطوير جهاز استشعار كهروكيميائي قادر على الكشف عن المعادن الثقيلة بكميات ضئيلة في الوسط المائي.

تم تحديد الخصائص الكهروكيميائية باستخدام التحليل الطيفي للمعاوقة الكهروكيميائية وقياس الفولتمتر الدوري. تمت دراسة التأثير الإضافي والانتقائية للكادميوم ومختلف الكاتيونات مثل النحاس والرصاص والزنك عند درجة الحموضة 4.5.

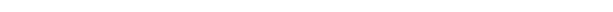
لقد اظهرت النتائج أن انتقائية الكادميوم أفضل بالنسبة للغشاء الذي يحتوي على تيتراكس البوتاسيوم (4-كلورو فينيل بورات) (KTPC1PB) مع انخفاض كبير في  $R_{ct}$  وزيادة في عنصر المرحلة الثابتة CPE.

أعطى اللاقط المنجز أدنى حد للكشف يبلغ  $3.96 \times 10^{-10}$  مول /ل مع استجابة خطية لايونات الكادميوم على مدى واسع ما بين  $10^{-6}$  إلى  $10^{-9}$  مول/ل.

أخيرا ، تم تطبيق اللاقط المقترح لتحديد الكادميوم في الماء ويمكن اقتراحه للاستخدام الناجح في عينات المياه الحقيقية.

### الكلمات المفتاحية

المعادن الثقيلة ، قطب كربون زجاجي ، 6-فور فوريل أمينوبورين ، قياس الفولتمتر الدوري ، مطياف المعاوقة الكهروكيميائية.



---

## Résumé

Ce travail propose le développement d'un capteur électrochimique simple, peu coûteux et très sensible, basé sur une nouvelle membrane polymérique incorporant de la kinétine (6-furfurylaminopurine) en tant que molécule sensible spécifique déposée à la surface d'une électrode de carbone vitreux. L'objectif principal de cette présente étude est d'étudier la possibilité d'élaborer un capteur électrochimique capable de détecter les métaux lourds à l'état de trace dans les milieux aqueux.

La caractérisation électrochimique a été examinée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique et de la voltamétrie cyclique. L'effet de l'additif sur la sélectivité du cadmium par rapport à de nombreux cations courants, tels que le cuivre, le plomb et le zinc, à pH 4,5 a été étudié. Nous avons montrés que la sélectivité en cadmium est meilleure pour la membrane à base de tétrakis (4-chlorophényl) borate de potassium (KTpCIPB), avec une diminution significative du  $R_{ct}$  et une augmentation de l'élément de phase constante CPE, le capteur présente une limite de détection de  $3,96 \times 10^{-10}$  M avec une réponse linéaire aux ions de cadmium sur une large gamme de concentrations (de  $10^{-6}$  à  $10^{-9}$  M).

Enfin, le capteur proposé a été appliqué à la détermination du cadmium dans l'eau et peut être proposé pour une utilisation réussie dans des échantillons d'eaux réels.

**Mots clés** Métaux lourds, électrode de carbone vitreux, 6-furfurylaminopurine, voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique.

---

## Abstract

This work proposes the development of a simple, inexpensive and very sensitive electrochemical sensor based on a new polymeric membrane incorporating kinetin (6-furfurylaminopurine) as a specific sensitive molecule deposited on the surface of a glassy carbon electrode. The main objective of this study is to investigate the possibility of developing an electrochemical sensor capable of detecting heavy metals in trace amounts in aqueous media.

The electrochemical characterization was examined using electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. The additive effect and selectivity of cadmium to many common cations, such as copper, lead and zinc, at pH 4.5 are investigated. We have shown that the selectivity to cadmium is better for the membrane based on potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate (KTPCIPB) with a significant decrease in  $R_{ct}$  and an increase in the constant phase element CPE, the sensor exhibits a detection limit of  $3.96 \times 10^{-10}$  M with a linear response to cadmium ions over a wide concentration range of  $10^{-6}$  to  $10^{-9}$  M.

Finally, the proposed sensor was applied to the determination of cadmium in water and can be proposed to use successfully in real water samples.

**Keyword :** Heavy metals, Glassy carbon electrode, 6-Furfurylaminopurine , Cyclic voltammetry, Electrochemical impedance spectroscopy.

---

## *Dédicace*

---

J'OFFRE CE TRAVAIL EN TÉMOIGNAGE DE L'AMOUR, DE L'AMITIÉ ET DE LA  
RECONNAISSANCE QUE JE PORTE À :

À MON TRÈS CHER MARI, DONT L'APPUI ET LA COMPRÉHENSION M'ONT  
PERMIS DE FINIR CE TRAVAIL. IL A ÉTÉ UNE SOURCE CONSTANTE  
D'ENCOURAGEMENT, DE SOUTIEN ET DE JOIE.

À LA MÉMOIRE DE MA MÈRE QUE DIEU EST PITIÉ DE SON ÂME ET  
L'ACCUEIL DANS SON VASTE PARADIS.

À MON TRÈS CHER PÈRE QUI N'A JAMAIS CESSÉ DE CROIRE EN MOI.

À MES FRÈRES ET MA SŒUR.

TOUTE LA FAMILLE KOCHAR ET REDJIL.

VEUILLEZ TROUVER L'EXPRESSION DE MON ESTIME ET MA GRATITUDE.

À TOUS CEUX QUE ME SONT CHERS.

---

## Remerciements

Je tiens à remercier, en premier lieu, Allah qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés (LCIP) de l'Université de Khenchela, Algérie sous la direction de Monsieur **BENOUNIS Messaoud**, **Professeur** à la Faculté de science et technologie de l'université de Khenchela.

Je tiens à remercier, en tout premier lieu, le Professeur **BENOUNIS Messaoud**, directeur de thèse, de m'avoir accueilli dans son groupe, pour la liberté qu'il m'a laissée pour réaliser ce travail, pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués.

Ce présent manuscrit prend en considération les résultats obtenus des recherches des cinq dernières années. Il n'aurait jamais pu aboutir sans l'aide et le soutien précieux que j'ai reçu durant tout mon parcours d'études.

Je voudrais exprimer mes vifs remerciements à Madame **Nicole Jaffrezic-Renault**, Directeur de Recherche CNRS au LSA, de m'avoir accueilli durant 40 jours de stage au sein de son équipe et de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions, pour ses conseils, son suivie, son aide et son professionnalisme.

Je remercie très vivement Monsieur le président du jury **Nadjar Zouheir** professeur à l'université de Khenchela, De même, je remercie les autres membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

Enfin, que toutes les personnes, que mon passage dans leurs laboratoires m'a donné la chance de les connaître, trouvent ici ma reconnaissance pour l'aide et l'amitié qu'ils m'ont apportées.

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin merci.

**Merci à tous.**

---

## Liste des abréviations et symboles

### A

**Ag/ AgCl** : Electrode d'argent / chlorure d'argent.

### C

**CPE** : Elément de phase constante.

**CV** : voltamétrie cyclique.

### D

**DOS** : Dioctyl sebacate.

### E

**ETM** : Elément trace métallique

**E** : Le potentiel.

**Ep** : le potentiel de pic du couple redox.

**EIS** : Spectroscopie d'impédance électrochimique

**ETM** : élément trace métallique.

**EDXRF** : La spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie.

### F

**F** : La constante de Faraday.

**[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>** : Ferri/ferrocyanure.

**F/AAS** : Spectrométrie d'absorption atomique de flamme.

### G

**GC** : Carbone vitreux.

**G** : Conductance.

**GF/AAS** : La spectrométrie d'absorption atomique par four graphite.

### H

**Hz** : Hertz

### I

**I**: Intensité de courant.

**I<sub>f</sub>**: Courant faradique.

**I<sub>c</sub>** : Courant capacitif.

**ISE** : Electrode sélective aux ions, en anglais "ion selective electrode"

**ICP /MS** : Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif.

**ICP/AES** : La spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif.

### K

**KTpCIPB** : potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate.

### L

**LD** : Limite de detection

### M

**M** : mol.L<sup>-1</sup>

---

## N

**n** : Le nombre d'électrons transférés.

**NAA** : Analyse par activation neutronique.

## O

**Ox** : oxydation.

## P

**PVC** : Polyvinyl chloride.

**PVC** : Chlorure de polyvinyle.

## R

**R** : La constante des gaz parfait.

**R** : la résistance.

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation.

**R<sub>ct</sub>** : la résistance de transfert de charge.

**R<sub>s</sub>** : résistance de la solution.

**Red** : réduction.

## S

**S** : Surface.

**SIE** : Spectroscopie d'impédance électrochimique

## T

**THF** : Tetrahydrofurane.

## V

**VC** : Voltamétrie cyclique

## Z

**Z** : l'impédance.

**Ω** : Ohms.

**μm**: micromètre.

---

## Liste des figures

	<b>Page</b>
<b>Chapitre I : Étude bibliographique</b>	
<b>Figure I-1</b> Schéma du principe général d'un capteur chimique.	10
<b>Figure I.2</b> Structure d'un capteur.	10
<b>Figure I.3</b> Courbe d'étalonnage d'un capteur.	11
<b>Figure I.4</b> Schéma d'un capteur redox.	13
<b>Figure I.5</b> Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice.	14
<b>Figure I.6</b> Schéma de principe des mesures conductimétrique.	15
<b>Figure I.7</b> Schéma de principe des mesures impédimétrique.	16
<b>Chapitre II : Les méthodes électrochimiques d'analyse</b>	
<b>Figure II.1</b> Schéma du montage électrochimique avec la cellule à trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence (Ag/AgCl) et contre-électrode.	25
<b>Figure II.2</b> Modèle de Helmutz.	27
<b>Figure II.3</b> Modèle de Gouy- Chapman.	27
<b>Figure II.4</b> Modèle de Stern.	28
<b>Figure II.5</b> Modèle de la double couche selon Grahame.	29
<b>Figure II.6</b> Modèle de la double couche selon Bockris.	29
<b>Figure II.7</b> Représentation schématique du déphasage entre la tension appliquée E et le courant résultant I.	31
<b>Figure II.8</b> Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire.	31
<b>Figure II.9</b> Tracés de l'impédance dans le plan de Nyquist ( <b>a</b> ) et dans le plan de Bode ( <b>b</b> ).	33
<b>Figure II.10</b> <b>A</b> : région de hautes fréquences. <b>B</b> : région de basses fréquences.	36
<b>Figure II.11</b> Modèle de circuit équivalent d'une électrode non bloquante ( <b>a</b> ) en présence de transfert de charge et ( <b>b</b> ) en présence de transfert de charge et de masse.	37
<b>Figure II.12</b> Diagramme de Nyquist d'une électrode non bloquante en présence de transfert de masse et de charge.	37
<b>Figure II.13</b> Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique	38
<b>Figure II.14</b> Voltampérogramme cyclique entre $E_i$ et $E_L$ d'un système rapide.	38
<b>Figure II.15</b> Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système	40
<b>Figure II.16</b> Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent.	41
<b>Figure II.17</b> Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide.	42
<b>Figure II.18</b> Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.	43

---

## Liste des figures

<b>Chapitre III : Matériels et méthodes</b>		<b>Page</b>
<b>Figure III.1</b>	Appareillages de mesures électrochimiques	<b>47</b>
<b>Figure III.2</b>	Image de la cellule électrochimique.	<b>47</b>
<b>Figure III.3</b>	Structure de la 6-furfurylaminopurine(kinétine).	<b>50</b>
<b>Figure III.4</b>	Différents types de sels tétraphénylborate.	<b>51</b>
<b>Figure III.5</b>	Voltamogramme relatif à 20 cycles d'une électrode de carbone vitreux dans une solution de 0,1 M NaOH à une vitesse de balayage de 50 mV/s.	<b>53</b>
<b>Figure III.6</b>	Voltamétrie cyclique d'une électrode de carbone vitreux nue après nettoyage. Mesures effectuées dans 5mM de $K_3 [Fe(CN)_6]/K_4 [Fe(CN)_6]$ dans 0.1M KCl; $v=80\text{mv/s}$ .	<b>54</b>
<b>Figure III.7</b>	Photos de membrane polymérique [6 mg de 6-furfurylaminopurine, 32 mg de PVC, 4 mg d'additif (KTPCIPB) et 58 mg de plastifiant (DOS) dans 7 cm <sup>3</sup> de tétrahydrofurane (THF)].	<b>55</b>
<b>Chapitre IV : Résultats et discussion</b>		
<b>Figure IV.1</b>	Diagrammes de Nyquist obtenus à partir de l'électrode de carbone vitreux fonctionnalisée à la 6-furfurylaminopurine et de l'électrode nue dans la gamme de fréquences 100 kHz – 100 MHz, $E = -1,2\text{ V}$ dans une solution tampon d'acétate 0,1 M, pH 4,5.	<b>60</b>
<b>Figure IV.2</b>	Voltamogramme cyclique obtenu à partir de l'électrode de carbone vitreux fonctionnalisée 6-furfurylaminopurine et de l'électrode nue dans un mélange 2 mM de $K_3Fe(CN)_6$ et $K_4Fe(CN)_6$ enregistré en solution de 0,1 M KCl. Taux de balayage de dépôt: 80 mV s <sup>-1</sup> par rapport à Ag / AgCl.	<b>61</b>
<b>Figure IV.3</b>	Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des spectres d'impédance.	<b>61</b>
<b>Figure IV.4</b>	Diagrammes de Nyquist pour différentes concentrations de $Cd^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Pb^{2+}$ et $Zn^{2+}$ d'électrode de carbone vitreux après dépôt de couche mince. Gamme de fréquences 100 kHz – 100 MHz, $E = -1,2\text{ V}$ dans une solution tampon d'acétate 0,1 M, pH 4,5.	<b>62</b>
<b>Figure IV.5</b>	Variation de la résistance de transfert de charge ( $\Delta R_{ct}$ ) en fonction des quatre logarithmes de concentration de métaux.	<b>64</b>
<b>Figure IV.6</b>	Variation de (a) la résistance et (b) de la capacité de la membrane 6-furfurylaminopurine par rapport à la concentration de $Cd^{2+}$ avec et sans ajout de KTPCIPB.	<b>66</b>
<b>Figure IV.7</b>	Stabilité de stockage du capteur.	<b>66</b>

---

## Liste des tableaux

	<b>Page</b>
<b>Chapitre I : Étude bibliographique</b>	
<b>Tableau I.1</b> Propriétés physiques de quelques métaux	<b>4</b>
<b>Tableau I-2</b> Tableau récapitulatif des principales caractéristiques de quelques méthodes d'analyse de laboratoire les plus utilisées.	<b>9</b>
<b>Chapitre II : Les méthodes électrochimiques d'analyse</b>	
<b>Tableau II.1</b> les éléments de circuit communs, l'équation de leur relation courant / tension et leur impédance.	<b>33</b>
<b>Chapitre IV : Résultats et discussion</b>	
<b>Tableau IV.1</b> Paramètres obtenus après la simulation des diagrammes de Nyquist avec le circuit équivalent du capteur impédimétrique à base de 6 furfurylaminopurine-KTpCIPB pour différentes concentrations de $\text{Cd}^{+2}$ , $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Pb}^{+2}$ , $\text{Zn}^{+2}$ .	<b>63</b>
<b>Tableau IV.2</b> La limite de détection (LOD) et la gamme linéaire du capteur par rapport aux capteurs électrochimiques de $\text{Cd}^{2+}$ publiés.	<b>64</b>
<b>Tableau IV.3</b> Données de Fitting de l'électrode de carbone vitreux fonctionnalisée pour différentes concentrations de $\text{Cd}^{2+}$ ( $R_{ct}$ : résistance de transfert de charge, CPE : élément de phase constante) avec et sans l'ajout de KTpCIPB.	<b>65</b>
<b>Tableau IV.4</b> Comparaison des concentrations de cadmium ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) dans les échantillons d'eau détectés à l'aide de l'ICP-MS et de la méthode EIS proposée (n = 4).	<b>67</b>

## Table des matières

ملخص .....	I
Résumé .....	II
Abstract .....	III
Dédicace .....	IV
Remerciements .....	V
Liste des abréviations et symboles .....	VI
Liste des Figures .....	VII
Liste des tableaux .....	X
Introduction générale .....	1
<b>Chapitre I : Étude bibliographique</b>	
<b>I.1. Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Micropolluants métalliques .....</b>	<b>3</b>
I.2.1. Généralités .....	3
I.2.2. Propriétés physico-chimiques des micropolluants métalliques .....	3
<b>I.2.3. Spéciation .....</b>	<b>5</b>
<b>I.2.4. Origine de la pollution, toxicité et législation .....</b>	<b>5</b>
I.2.4.1. Origine de la pollution .....	5
I.2.4.2. Toxicité .....	6
I.2.4.3. Législation .....	7
<b>I.3. Analyse de micropolluants métalliques .....</b>	<b>7</b>
I.3.1. Techniques d'analyses en laboratoire .....	7
<b>I.4. Généralités sur les capteurs .....</b>	<b>9</b>
I.4.1. Définition .....	9
<b>I.5. Structure d'un capteur .....</b>	<b>10</b>
I.5.1. Le corps d'épreuve .....	10
I.5.2. Transducteur .....	10
I.5.3. Le boîtier .....	10
<b>I.6. Caractéristiques métrologiques d'un capteur .....</b>	<b>10</b>
I.6.1. Etalonnage .....	10
I.6.2. Étendue de mesure .....	11
I.6.3. Domaine de linéarité .....	11
I.6.4. Sensibilité .....	11
I.6.5. Temps de réponse .....	12
I.6.6. Résolution - Précision .....	12
I.6.7. Reproductibilité ou répétabilité .....	12
I.6.8. Sélectivité .....	12

I.7. Grandeurs d'influence .....	12
I.8. Classification des capteurs électrochimiques .....	12
I.8.1. Capteur potentiométrique .....	13
I.8.2. Capteurs conductimétriques .....	15
I.8.3. Capteur impédimétrique .....	16
I.9. Modification d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique de micropolluants métalliques.....	17
I.9.1. Définition .....	17
I.9.2. Fonctionnalisation par des ligands organiques .....	17
I.9.2.1. Les ligands organiques .....	17
I.9.2.2. Fonctionnalisation par dépôt de ligands .....	18
I.9.2.3. Fonctionnalisation par électropolymérisation d'un film polymère...	18
I.10. Conclusion .....	19
Références bibliographiques .....	20
Chapitre II : Les méthodes électrochimiques d'analyse	
II.1. Introduction .....	24
II.2. Notion d'électrochimie .....	24
II.2.1. Electrodes dans l'analyse électrochimique .....	24
II.2.2. Cellule électrochimique .....	25
II.2.3. Nature des courants électrochimiques .....	26
II.2.4. Théorie de la double couche électrique .....	26
II.2.4.1. Modèle de Helmholtz .....	27
II.2.4.2. Modèle de Gouy-Chapman .....	27
II.2.4.3. Modèle de Stern .....	28
II.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique .....	29
II.3.1. Principe de l'impédance électrochimique .....	30
II.3.2. Représentations de l'impédance .....	32
II.3.3. Modélisation d'un spectre d'impédance électrochimique .....	33
II.3.4. Résistance de la solution $R_s$ .....	34
II.3.5. Résistance de transfert de charge .....	34
II.3.6. Capacité de la double couche .....	35
II.3.7. Élément de phase constante (CPE) .....	35
II.3.8. La diffusion .....	36
II.3.9. Le circuit de Randles .....	36

II.4. voltampérométrie cyclique .....	37
II.4.1.Principe.....	37
II.4.2.Mécanisme de la méthode.....	39
II.4.3. Critères des processus réversible, irréversible et quasi-réversible .....	40
II.4.3.1. Cas d'un système rapide (réversible) .....	40
II.4.3.2. Cas d'un système lent (irréversible) .....	41
II.4.3.3. Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible) .....	41
II.4.4.Transfert et transport de matière .....	42
II.4.5.Composants des techniques voltampérométriques .....	42
II.5. Conclusion .....	43
Références bibliographiques .....	44
<b>Chapitre III : Matériels et méthodes</b>	
III.1. Introduction .....	46
III.2. Dispositif électrochimique expérimental .....	46
III.2.1. Appareil de mesure électrochimique .....	46
III.2.2. Cellule électrochimique .....	47
III.2.3. Choix de l'électrolyte .....	47
III.2.4. L'agitation de la solution .....	48
III.3. Les techniques de caractérisation électrochimique .....	48
III.3.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	48
III.3.2. La voltamétrie cyclique (VC) .....	48
III.4. Méthodes et conditions expérimentales .....	49
III.4.1. Réactifs .....	49
III.4.2. Le ligand .....	49
III.4.3. L'aditif ionique .....	50
III.4.4. Le plastifiant .....	51
III.4.5. Le transducteur .....	52
III.4.6. Nettoyage de l'électrode de carbone vitreux .....	53
III.5. Elaboration d'un capteur à base de 6-Furfurylaminopurine .....	54
III.5.1. Membranes à base de 6-Furfurylaminopurine .....	54
III.6. Conclusion .....	55
Références bibliographiques .....	56

<b>Chapitre IV : Résultats et discussions</b>	
<b>IV.1. Introduction .....</b>	<b>59</b>
<b>IV.2. Caractérisation des Propriétés électriques de la couche membrane polymérique à différents potentiels.....</b>	<b>59</b>
<b>IV.3. Caractérisation de la couche membranaire par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et La voltammétrie cyclique (VC).....</b>	<b>60</b>
<b>IV.4. Réponse de capteur électrochimique a base de 6-furfurylaminopurine à différents cations des métaux lourds .....</b>	<b>61</b>
<b>IV.5. Les performances analytiques .....</b>	<b>63</b>
<b>IV.6. Effet de l'ajout d'additif anionique .....</b>	<b>65</b>
<b>IV.7. Stabilité et répétabilité du capteur préparé .....</b>	<b>66</b>
<b>IV.8. Performances analytiques dans des échantillons réels .....</b>	<b>67</b>
<b>IV.9. Conclusion .....</b>	<b>67</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>68</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>71</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>72</b>

# ***Introduction générale***

---

## Introduction générale

---

L'eau est l'élément le plus important de la vie, car il est un élément indispensable à toute forme de vie, qu'elle soit végétale ou animale. Elle est également essentielle au développement des activités anthropiques, qu'elles soient agricoles, minières, industrielles ou tout simplement domestiques. Malheureusement, ces activités sont à l'origine d'une raréfaction et surtout d'une dégradation de l'eau entraînées par l'accumulation de polluants et de leurs dérivés, en grande quantité ou à l'état de traces (micropolluants).

Les micropolluants peuvent représenter un danger toxique dans les milieux naturels. Ils sont classés selon deux grandes familles : les micropolluants organiques et les micropolluants minéraux dont les micropolluants métalliques. Ces micropolluants métalliques ne sont pas biodégradables ce qui induit leur accumulation dans les milieux naturels. Leur toxicité dépend non seulement de leur concentration, mais aussi de leur spéciation, qui gouverne leur mobilité et leur biodisponibilité.

Le contrôle des eaux se fait essentiellement par des prélèvements des échantillons dans les milieux surveillés et à les analyser en laboratoire, à l'aide de techniques très sensibles et sélectives. Cependant, ces techniques présentent des contraintes importantes en termes de coût, appareillages lourds, durée d'analyse et demande d'une main-d'œuvre généralement qualifiée. De plus, ces méthodes n'autorisent que des contrôles de toxicité épisodiques au laboratoire, effectués dans des conditions statistiques éloignées des conditions dynamiques.

Dans ce contexte, il est nécessaire de développer de nouvelles solutions de suivis des eaux et de contrôles de toxicité in situ et en continu des sources de pollution ou des milieux contaminés à l'aide de systèmes à réponse rapide. Les capteurs électrochimiques, généralement peu coûteux et d'utilisation aisée, permettent de réaliser des mesures directement sur site en s'affranchissant des étapes de prélèvements. De plus, ces capteurs présentent l'avantage d'être sensibles et sélectifs pour la détection de nombreux cations métalliques.

De manière générale, la conception d'un capteur électrochimique se repose sur l'association d'une électrode et d'une méthode d'analyse électrochimique où le principe de base s'articule sur le fait que certaines substances électro-actives en solution (molécules ou ions) peuvent échanger des électrons avec un ligand déposé sur la surface de l'électrode, ceci dans des conditions analytiques bien définies en particulier par le potentiel auquel cet échange a lieu. Les différents principes exigent toujours une conception spécifique de la cellule électrochimique.

Parmi les ligands utilisés pour la confection des membranes sélectives, les petites molécules peuvent offrir un moyen simple pour développer des capteurs de métaux lourds. Ces petites molécules peuvent réagir avec les métaux lourds à travers les atomes (N, O et S) qui assurent la complexation. Ce travail s'inscrit dans la continuité de cette thématique.

## Introduction générale

---

Dans cette perspective, cette thèse est consacrée au développement d'un capteur électrochimique à base d'une membrane polymérique modifiée pour la première fois par la kinetin (6-Furfurylaminopurine) pour la détection des ions des métaux lourds. En effet le 6-Furfurylaminopurine est utilisé en tant que ligand par ce qu'il peut former des complexes stables avec des ions de métaux de transition à travers les deux atomes donneurs : le O du cycle furane et l'atome N de la moitié purine.

Un additif ionique lipophile a été ajouté à la composition de la membrane, ce composé chargé électriquement à plusieurs rôles : diminuer la résistance électrique de la membrane, fournir des sites chargés et des contre-ions labiles, ce qui influence la sélectivité et permet de maintenir l'électroneutralité à travers la membrane, en vue d'obtenir une réponse quasi-nernstienne.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les micropolluants métalliques et leurs méthodes usuelles de détection. Un état de l'art sur les capteurs et particulièrement les capteurs électrochimiques.

Le deuxième chapitre concerne la présentation du principe physique des différentes techniques expérimentales utilisées pour le développement de capteur étudié dans le cadre de cette thèse : les techniques électrochimiques de la spectroscopie d'impédance (EIS) et la voltammétrie cyclique (CV) afin de permettre l'obtention d'informations nécessaires pour l'interprétation des résultats obtenus.

Le troisième chapitre est focalisé dans une première partie, à présenter l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant l'étude et la caractérisation de capteur électrochimique développé au cours cette thèse. Dans une deuxième partie, nous présentons les protocoles de fabrication de l'élément sensible (membrane polymérique) ainsi que leur mise en œuvre pour le développement de capteur.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus dans ce travail et à évaluer les performances du capteur élaboré, le capteur a été préparé par incorporation de kinetin (6-Furfurylaminopurine) dans une membrane de PVC contenant l'additif potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate (KTPCIPB) et le dioctyl sebacate (DOS) comme plastifiant. Le capteur a montré une réponse linéaire vis-à-vis des différents ions, avec une bonne sensibilité aux ions de cadmium.

Le capteur électrochimique a également été appliqué à la détection du cadmium dans les eaux réelles. Ce chapitre se conclut avec l'étude des performances et de la sélectivité de ce capteur électrochimique.

Enfin de document, une conclusion générale reprenant les principaux résultats de ce travail.

# *Chapitre I*

## *Étude bibliographique*

### I.1. Introduction

Au cours de cette étude bibliographique, nous allons présenter quelques généralités sur les micropolluants métalliques et sur leur spéciation, plus particulièrement le (cadmium, cuivre, plomb et le zinc), éléments visés dans ce travail. Les méthodes usuelles de détection des micropolluants métalliques en laboratoire seront discutées.

Un état de l'art sur les capteurs électrochimiques ainsi que sur les méthodes les plus communes de modification de surfaces d'électrodes (fonctionnalisation) sera présenté.

### I.2. Micropolluants métalliques

#### I.2.1. Généralités

Les éléments traces métalliques ou micropolluants métalliques (Pb, Hg, Zn, Cd, Cu, Cr, Ni, As et Se) sont généralement définis comme des métaux lourds. Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds », tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde). Le terme générique d'élément trace métallique (ETM) désigne donc indistinctement des métaux et métalloïdes réputés toxiques, et est préférable à celui de métaux lourds [1].

Les métaux sont présents naturellement dans le manteau supérieur de la terre (asthénosphère, lithosphère), l'hydrosphère et l'atmosphère, compartiments entre lesquels des échanges permanents se produisent [2]. Cependant, le développement des sociétés industrielles basé sur la découverte et l'utilisation des métaux est à l'origine d'une pollution supplémentaire des sols et des eaux conduisant à des quantités de micropolluants métalliques dispersées en milieu aqueux de plus en plus importantes [1]. Les micropolluants métalliques sont tous potentiellement polluants ; leur impact environnemental dépend de leur concentration dans le milieu considéré (sols, air, eau, sédiments) mais aussi de leur forme chimique (spéciation) [3].

#### I.2.2. Propriétés physico-chimiques des micropolluants métalliques

Les éléments traces métalliques possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables. Le tableau suivant présente les propriétés physiques de quelques métaux.

**Tableau I.1:** Propriétés physiques de quelques métaux lourds.

Métal	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Point d'ébullition (°C)	Point de fusion (°C)	Propriété
Cadmium	8,96	676	321,07	Une bonne résistance à la corrosion dans les diverses atmosphères et, plus particulièrement, en milieu marin
Cuivre	8,90	2562	1085	Conducteur électrique
Plomb	11,34	1755	327	Dense et conduit mal l'électricité
Zinc	7,14	907	419,5	Blanc et légèrement bleuâtre et brillant
Mercure	13,6	356,62	-38,9	Liquide et peu visqueux dans les conditions normales de température et de pression.

Dans la classification des éléments dite de Mendeleïev, tous les éléments du bloc s (sauf l'hydrogène et l'hélium), d et f sont des métaux ainsi que sept des éléments du bloc p [4].

59 éléments du tableau périodique sont classés métaux lourds et ils possèdent les propriétés chimiques suivantes :

- **La configuration électronique** : généralement les métaux ont 1 à 3 électrons dans leur couche extérieure. Donc ils peuvent perdre 1 à 3 électrons ce qui donne un nombre de valence entre 1 à 3.
- **Nature électrochimique** : les métaux ont une tendance à perdre les électrons, ils vont donc participer aux réactions redox (certains de ces réactions sont la base de plusieurs méthodes d'analyse et de traitement électrochimiques). En plus, certains métaux sont oxydés en présence d'oxygène pour former des oxydes métalliques de nature basique.
- **Electronégativité** : les métaux ont généralement une faible électronégativité.
- **Possibilité d'alliages** : les métaux sont combinés avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés dans plusieurs domaines.
- **Agent réducteur** : tous les métaux agissent comme des agents réducteurs.
- **Formation de complexes** : les cations métalliques peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires pour donner des complexes plus ou moins stables.
- **Réaction avec les acides** : Les métaux diffèrent dans leur réactivité avec les acides ; la plupart des métaux réagissent avec des acides pour produire des sels et de l'hydrogène. Par exemple le zinc donne des cations simples (hydratés) en solution aqueuse acide, par contre ce dernier ne peut pas attaquer les métaux « nobles » tels le cuivre, l'argent, l'or...
- **Formation des précipités** : les métaux lourds participent aux réactions de précipitation avec plusieurs éléments tels que : les sulfures, les carbonates, l'hydroxyde et les phosphates.

### I.2.3. Spéciation

La spéciation d'un élément correspond à sa distribution sous différentes formes physicochimiques dans un milieu donné [3]. Cette étude s'intéressera principalement au milieu aqueux. Dans ce milieu, les métaux peuvent se trouver sous différents états : l'état particulaire (avec une taille minimale d'environ 0,45  $\mu\text{m}$ ), l'état colloïdal (avec une taille comprise entre 1 nm et 1  $\mu\text{m}$ ) et l'état dissous. La spéciation dépend à la fois de la nature du métal mais aussi de sa concentration et du milieu, à savoir de la nature des constituants organiques et inorganiques présents, de leurs concentrations et des conditions physicochimiques (pH, force ionique, température, présence ou non d'oxygène, turbidité, etc.).

À l'état dissous, les métaux se trouvent sous forme d'ions libres et de complexes labiles. On retrouve ainsi les ions hydratés résultant de la réaction de l'ion libre avec  $\text{H}_2\text{O}$  et des complexes qui peuvent se former en présence de ligands inorganiques ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ...), ou organiques (ligands hydrocarbonés présentant des fonctions  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ , alkyles, et phényles) [2]. Le devenir du métal dans le milieu aqueux dépend en fait des réactions de complexation/dissociation, précipitation/dissolution, adsorption/désorption et oxydo/réduction qui se produisent [2].

Cette étude bibliographique a été focalisée sur le cadmium, cuivre, plomb et le zinc car ce sont les micropolluants qui seront principalement analysés à l'aide de dispositif élaboré dans ce travail.

### I.2.4. Origine de la pollution, toxicité et législation

#### I.2.4.1. Origine de la pollution

La pollution par les différents micropolluants métalliques liée aux activités humaines est classée en trois types [1] :

- les pollutions locales correspondant principalement à d'anciens sites industriels qui sont susceptibles d'être réutilisés (friches industrielles).
- les pollutions de proximité liées à des contaminations en provenance de stations d'épuration, des eaux d'inondation ou encore du dragage des sédiments des canaux et ports.
- les pollutions de sites miniers pour lesquels les concentrations en éléments traces métalliques sont localement très élevées.

Le cadmium est obtenu comme sous-produit de raffinage d'autres ETM comme le plomb, le zinc et le cuivre. La métallisation des surfaces, la fabrication des accumulateurs électriques, les pigments, les stabilisants pour les matières plastiques, les alliages, l'industrie électronique et chimique et la photographie sont les principaux domaines d'application du cadmium [5].

Il est rejeté dans l'atmosphère via des sources naturelles comme les éruptions volcaniques [5, 6]. Cependant, les activités industrielles comme le raffinage des métaux non ferreux, la métallurgie, la

combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères, constituent les principales sources de rejet atmosphérique [5]. En milieu aquatique, l'érosion naturelle, le lessivage des sols, les effluents industriels et miniers ou les décharges industrielles sont les principales sources du cadmium.

Aussi, il est rencontré dans la nature dans les minerais de zinc. Le cadmium est un sous-produit important de la métallurgie du zinc. Les principaux secteurs d'utilisation sont les batteries nickel-cadmium (70%), les pigments (13%), la galvanoplastie (8%) et les stabilisants (7%). Moins de 5% de la quantité de cadmium utilisée par l'industrie est recyclée. C'est à dire que la quasi-totalité du cadmium d'origine anthropique est disséminée dans l'environnement. Les apports de cadmium au milieu naturel sont liés à l'industrie du zinc, à la combustion du charbon, à la sidérurgie et à la fabrication et l'utilisation des engrais phosphatés [7]

Dans le cas du cuivre, les principales sources de pollution sont les déchets domestiques et industriels, les mines et le phénomène de lixiviation des minéraux, phénomène fréquent dans les zones de décharge ou de sols agricoles pollués par des pesticides [8].

Dans le cas du plomb, la pollution provient essentiellement de l'industrie (fabrication d'alliages servant à l'étanchéité, de batteries, etc.), des activités minières mais aussi du phénomène de lixiviation à l'origine de sa présence dans les eaux de ruissellement et les nappes phréatiques [9].

Dans le cas du zinc, Il est naturellement présent dans la nature, principalement sous forme de sulfure. La métallurgie utilise beaucoup de zinc lors de la fabrication d'alliages. Il est également utilisé pour la galvanisation de pièces métalliques, dans la fabrication de pigments pour la teinture, dans les vernis, comme raticide et enfin dans la fabrication de produits phytosanitaires. Les apports de zinc au milieu naturel sont particulièrement dus à la métallurgie (production de métaux non-ferreux, industrie du fer et de l'acier) et à la combustion des bois et des charbons [10, 11].

### **1.2.4.2. Toxicité**

La toxicité de cadmium est connue depuis les années 50. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension [12]. Les effets toxiques du Cd ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux [13].

Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal car il est impliqué dans de nombreuses voies métaboliques. Il présente tout de même une toxicité à forte concentration mais les cas d'intoxication aiguë sont très rares. L'intoxication chronique induit une irritation des voies aériennes

supérieures, des troubles gastro-intestinaux et une anémie. Une cuprémie au-delà de  $30 \text{ mg.L}^{-1}$  peut provoquer le décès chez l'adulte [4].

L'intoxication par le plomb est généralement appelée saturnisme. Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par inhalation ou par ingestion. L'intoxication est le plus souvent chronique ; l'intoxication aiguë est plus rare et ne survient que dans le cas d'une ingestion massive. L'intoxication chronique provoque un endommagement du système nerveux, squelettique, circulatoire, enzymatique, endocrinien et immunitaire. Une plombémie de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  peut provoquer le décès chez l'adulte [5].

Le zinc possède également un effet toxique chez les animaux et chez l'homme, dans les poissons la dose létale est comprise entre  $0,5$  et  $5 \text{ mg l}^{-1}$  en Zn [14] A la dose de  $150$  et  $650 \text{ mg}$ , Zn est toxique chez l'homme, mais si cette dose descend au-dessous de  $6 \text{ g}$ , elle est létale [15]. Les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et des troubles du système gastro-intestinal, et seront suivis de complications dans le système respiratoire ainsi que par des affections cutanées. Enfin, le zinc est soupçonné être cancérigène pour l'homme [16].

### **I.2.4.3. Législation**

Une législation relative à la teneur en micropolluants dans l'eau de consommation a été mise en place dans un cadre national, européen [17] ou dans celui plus large des conventions internationales notamment à travers les recommandations (Guidelines for Drinking-water Quality) de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [18]. Les teneurs maximales préconisées par l'OMS dans les eaux de consommation ont été fixées à  $0.03 \text{ mg.L}^{-1}$  pour le cadmium,  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  pour le cuivre,  $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$  pour le plomb et  $0.01 \text{ mg.L}^{-1}$  pour le zinc [17].

### **I.3. Analyse de micropolluants métalliques**

Les moyens actuellement mis en œuvre pour l'analyse des micropolluants dans l'eau font appel à des méthodes d'analyse en laboratoire ; les principales seront présentées dans une première partie de ce paragraphe. Puis, dans une seconde partie, seront décrits le principe global des capteurs électrochimiques et les différents types de capteurs électrochimiques susceptibles de permettre, dans un avenir proche, d'améliorer la surveillance des milieux aquatiques.

#### **I.3.1. Techniques d'analyses en laboratoire**

Les techniques d'analyse en laboratoire des micropolluants peuvent être classées en quatre catégories différentes :

1/ La première catégorie regroupe les méthodes de spectrométrie atomique optique basées sur l'absorption ou l'émission. L'excitation des atomes induit des radiations dues à des transitions électroniques bien définies et caractéristiques de l'atome considéré. Cette catégorie regroupe les méthodes de spectrométrie d'absorption atomique utilisant une flamme ou un four (F/AAS et

GF/AAS) et d'émission atomique parmi lesquelles l'ICP/AES (émission à plasma induit par haute fréquence) est une des techniques majeures en analyse de traces [19].

2/ La seconde catégorie correspond à la fluorescence X basée sur l'émission de rayonnement X. Le principe consiste en une ionisation des couches profondes de l'atome par des rayons X qui va induire une réémission secondaire de rayons X caractéristiques de l'élément lors du retour à l'état fondamental. La fluorescence de rayons X à dispersion d'énergie (EDXRF) peut être utilisée pour l'analyse de métaux traces [19].

3/ Une autre catégorie regroupe les méthodes d'analyse par excitation des noyaux atomiques induite par irradiation d'un faisceau de particules qui peuvent être des neutrons (analyse par activation neutronique ou NAA), des protons (analyse par réaction nucléaire ou NRA), des noyaux d'hélium (spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford ou RBS) ou des photons d'énergie, suivie par la mesure de la nature des particules émises lors de la désexcitation et de leur nombre [19].

4/ Les méthodes de spectrométrie de masse qui reposent sur la séparation d'ions en fonction de leur masse constituent la dernière catégorie. Des techniques telles que la dilution isotopique ou l'ICP/MS (spectrométrie de masse utilisant un plasma comme source d'ions) connaissent depuis une décennie une très forte popularité [19].

Ces techniques traditionnelles de laboratoire disponibles pour le contrôle des éléments traces sont très utilisées en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition multi-élémentaire d'échantillons. Elles nécessitent toutes un prélèvement préalable des échantillons sur site et leur acheminement jusqu'au laboratoire. Par ailleurs, ces techniques, bien que très performantes, sont souvent très sensibles aux interférences dues aux matières organiques contenues dans les échantillons naturels. C'est pourquoi il est souvent nécessaire d'effectuer un prétraitement des échantillons, ce qui allonge le temps d'analyse. Le choix de la technique va donc dépendre non seulement de ses performances (limite de détection, précision, exactitude) mais aussi de son accessibilité, sa rapidité, son coût et sa facilité de mise en œuvre. À ces critères, il faut ajouter la prise en compte de la nature de l'échantillon, de sa quantité, du/des polluants à doser. Ainsi, l'objectif de l'analyse n'est pas seulement d'obtenir des résultats fiables, mais aussi de les produire le plus rapidement possible et au moindre coût.

Technique	Avantages	Inconvénients	Sélectivité	Limite de détection / $\mu\text{g.L}^{-1}$
ICP/AES	Préparation simple de l'échantillon	Nécessite de refaire un blanc pour chaque élément	multi élémentaire	Pb : 1,5 Cu : 0,11 Cd : 0,1 Zn : 2.8
F/AAS	Large gamme d'analytes	Préparation longue de l'échantillon	mono élémentaire	Pb : 10 Cu : 3
GF/AAS	Large gamme d'analytes	Sensible aux chlorures	multi élémentaire	Pb : 2,6 Cu : 0,3
EDXRF	Large gamme d'analytes	Préparation complexe de l'échantillon	multi élémentaire	Pb : 1,8 Cu : 1,8
ICP /MS	Large gamme d'analytes	Nécessite un milieu d'analyse très propre	multi élémentaire	Pb : 0,01 Cu : 0,01 Cd : 0.01
NAA	Préparation simple de l'échantillon	Durée d'analyse longue	multi élémentaire	Cu : 0,1

**Tableau I-2:** Tableau récapitulatif des principales caractéristiques de quelques méthodes d'analyse de laboratoire les plus utilisées [19].

Le **Tableau I-2** présente l'ensemble des techniques d'analyse disponibles en précisant leurs avantages et inconvénients, le coût des appareillages nécessaires, la sélectivité des mesures ainsi que les limites de détection associées.

Même si ces méthodes d'analyse sont généralement très sensibles pour la détection des micropolluants métalliques (limites de détection basses et compatibles avec les normes en vigueur), elles nécessitent des appareillages assez conséquents et coûteux, des durées d'analyse relativement longues (1 à 2 jours) entre le prélèvement sur site de l'échantillon et le résultat de l'analyse, conduisant à un nombre de contrôles effectués limités.

Afin d'améliorer la vigilance sur l'eau de consommation, en assurant à la fois une bonne couverture géographique des sites de prélèvement et des analyses plus fréquentes, il est nécessaire de développer des méthodes d'analyse en continu ou en semi-continu et pilotées à distance avec des méthodes moins coûteuses et plus simples.

#### **I.4. Généralités sur les capteurs**

##### **I.4.1. Définition**

Par définition, Un capteur chimique (Figure I-1) est un dispositif simple qui transforme une information chimique (nature et concentration d'une espèce spécifique) en un signal facilement exploitable pour l'analyse (une tension ou un courant) [20].

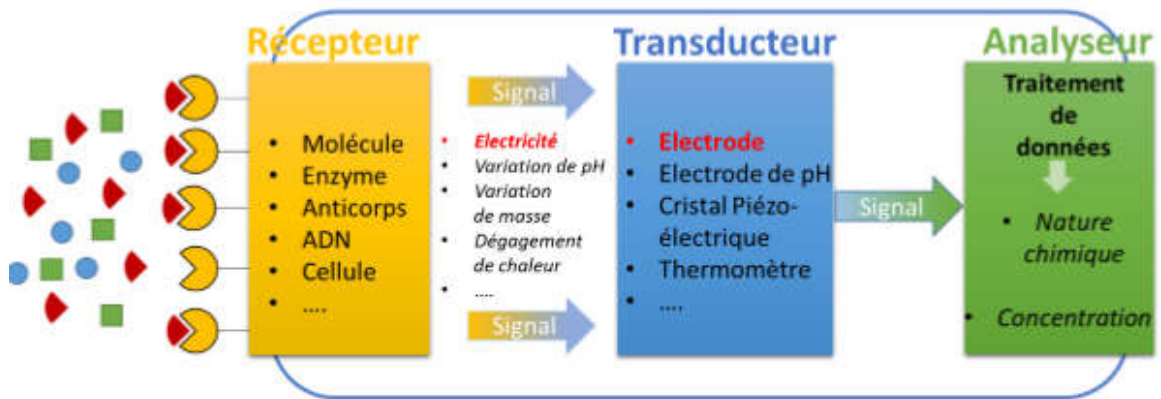


Figure I-1: Schéma du principe général d'un capteur chimique.

### I.5. Structure d'un capteur

Sur la (Figure I.2) Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites.

#### I.5.1. Le corps d'épreuve

Le corps d'épreuve est un élément sensible qui réagit à la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique dite mesurable.

#### I.5.2. Transducteur

Le transducteur est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.

#### I.5.3. Le boîtier

Le boîtier est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur.

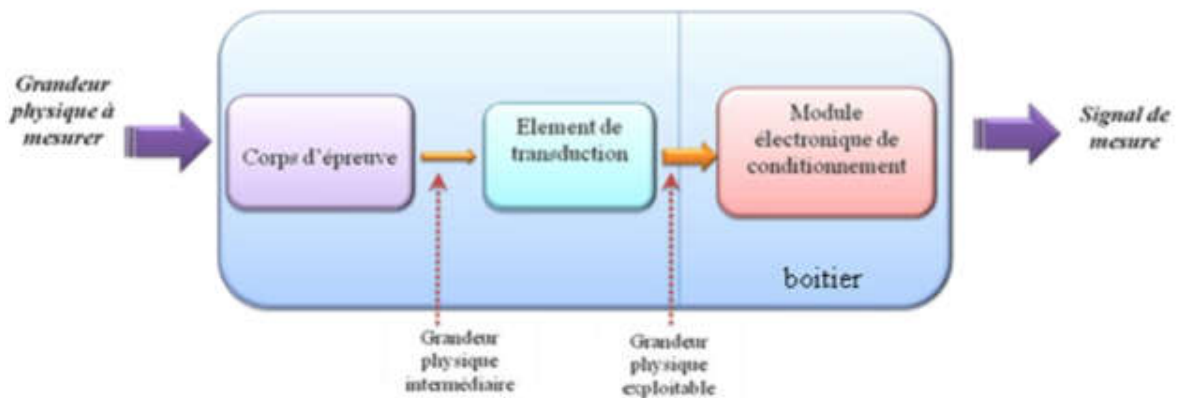


Figure I.2: Structure d'un capteur.

### I.6. Caractéristiques métrologiques d'un capteur

#### I.6.1. Etalonnage

L'étalonnage permet d'ajuster et de déterminer, sous forme graphique, la relation entre le mesurande et la grandeur électrique de sortie (figure I.3). Très souvent l'étalonnage n'est valable que pour une seule situation d'utilisation du capteur.

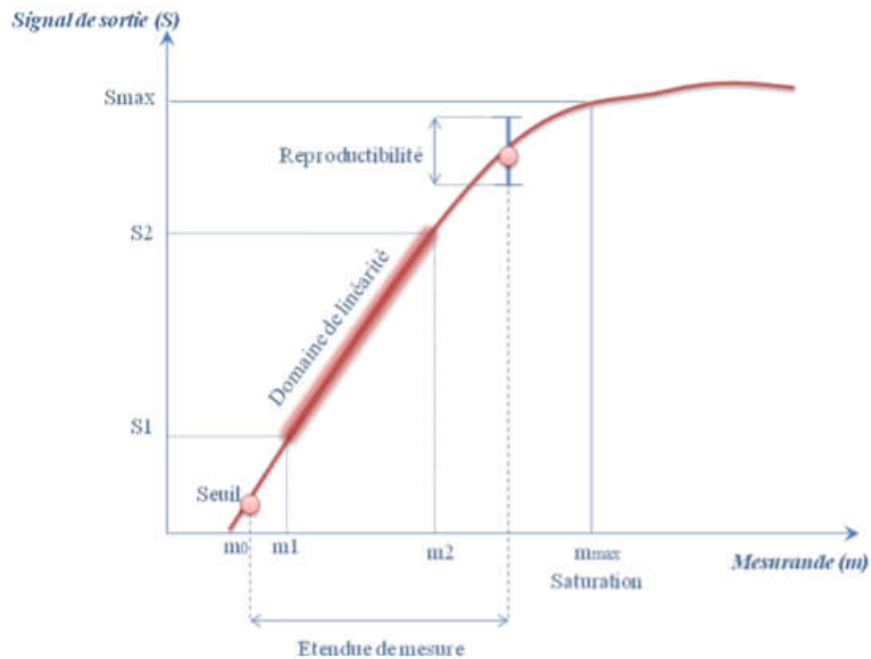


Figure I.3 : Courbe d’étalonnage d’un capteur.

**I.6.2. Étendue de mesure**

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur (Figure I.3). A l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières: le seuil et la saturation.

Le phénomène de saturation est fréquemment rencontré en physique. Même si la valeur du mesurande augmente, la grandeur de sortie ne peut dépasser une valeur maximale  $S_{max}$  : pour  $m > m_{max}$ ,  $S = S_{max}$ . On ne peut donc pas effectuer de mesurage pour des valeurs au dessus de  $m_{max}$

Le seuil ou limite de détection correspond à la valeur minimale du mesurande nécessaire pour obtenir une grandeur de sortie non nulle : pour  $m = m_0$ ,  $S$  correspond au bruit de fond de la mesure.

$$LD = 3 * a / s \tag{Eq.I. 1}$$

Avec  $a$  est la valeur de l'écart type du signal de réponse à trois blancs, et  $s$  est la pente de la courbe d'étalonnage.

En résumé, on ne peut mesurer que des mesurandes compris entre  $m_0$  et  $m_{max}$ .

**I.6.3. Domaine de linéarité**

Dans ce domaine de linéarité, la variation de la grandeur de sortie est proportionnelle à la variation du mesurande.

**I.6.4. Sensibilité**

La sensibilité ( $s$ ) est une caractéristique importante pour l'exploitation et l'interprétation des mesures. Elle est définie comme étant la variation du signal de sortie ( $S$ ) par rapport à la variation du mesurande ( $m$ ) (pente de la portion linéaire de la courbe d'étalonnage) et s'écrit :

$$S = \frac{\Delta S}{\Delta m} \tag{Eq.I. 2}$$

### **I.6.5. Temps de réponse**

La rapidité est caractérisée par le temps que met le capteur à réagir à une variation brusque du mesurande. Cependant la valeur finale étant le plus souvent atteinte de manière asymptotique, elle correspond au temps nécessaire pour que le capteur délivre une certaine portion  $\alpha$  de la pleine amplitude du signal. Le temps de réponse noté  $t_\alpha$  est tel que  $\alpha$  vaut généralement 90%. La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesures.

### **I.6.6. Résolution - Précision**

C'est la plus petite variation de mesurande que peut détecter le capteur.

### **I.6.7. Reproductibilité ou répétabilité**

Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de la mesure répétée d'une même valeur du mesurande. Pour une fabrication de capteurs, on définit la reproductibilité d'un capteur à l'autre.

### **I.6.8. Sélectivité**

Un capteur est dit sélectif, si la variation du signal de sortie est due uniquement à la seule grandeur (physique, chimique, biologique...) qu'on veut mesurer.

### **I.7. Grandeurs d'influence**

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs étrangères qui, selon leur nature et leur importance, peuvent provoquer des perturbations sur le capteur. C'est donc une cause d'erreurs agissant sur le signal de sortie. Les principales grandeurs d'influence sont :

- La température qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur ;
- La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse ;
- L'humidité à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement ;
- Les champs magnétiques variables ou statiques ; les premiers créent des f.e.m. d'induction qui se superposent au signal utile, les seconds peuvent modifier une propriété électrique ;

### **I.8. Classification des capteurs électrochimiques**

L'électrochimie offre en effet des perspectives intéressantes quant à la miniaturisation et à l'industrialisation à faible coût de capteurs simples, fiables et robustes. Afin d'accéder à des niveaux de sensibilité comparables à ceux atteints par les techniques de laboratoire, de nombreuses recherches

pour l'amélioration des capteurs électrochimiques sont en cours. Ces capteurs électrochimiques se répartissent en trois types classés selon leur mode de transduction : potentiométrique, ampérométrique, conductimétrique ou impédimétrique [21].

### I.8.1. Capteur potentiométrique

Le principe de ce type de capteur électrochimique repose sur la mesure de l'accumulation de charges électriques à la surface d'une électrode. Pratiquement, cela se traduit par une détermination de la différence de potentiel qui s'établit entre une électrode de référence [22], dont le potentiel est constant et reproductible, et l'électrode indicatrice, sans polariser la cellule électrochimique (c.à.d. l'intensité de courant est nulle). L'électrode indicatrice développe un potentiel variable proportionnel à l'activité ou la concentration d'un analyte spécifique dans solution. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel au logarithme de la concentration (activité) de l'échantillon selon la loi de Nernst (Eq.I.3), dans le cas d'un capteur redox.

$$E = E^0_{ox/Red} + \frac{RT}{nF} * \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad \text{Eq.I. 3}$$

Où ;

E représente le potentiel du couple redox.

$E^0_{ox/Red}$  le potentiel normal standard du couple redox.

R la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ JK}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

$a_{Ox}/a_{Red}$  le rapport de l'activité de l'espèce déterminant le potentiel à l'état oxydé et à l'état réduit.

T la température absolue en Kelvin et  $F =$  constante de Faraday =  $96500 \text{ C}.\text{mol}^{-1}$ .

Le potentiel redox permet de caractériser la composition de la solution contenant oxydant et réducteur conjugués dissous, en particulier il permet de suivre l'évolution de la composition de la solution au cours d'un titrage. Un schéma de ce capteur redox est présenté sur la figure I.4.

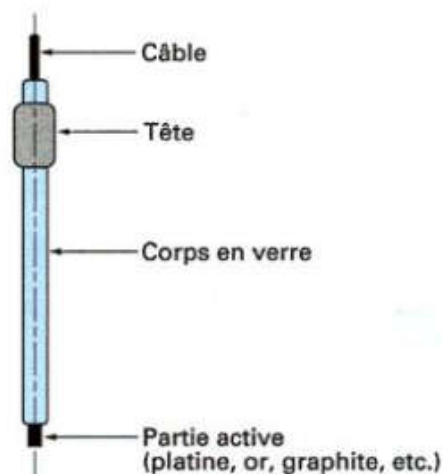


Figure I.4 : Schéma d'un capteur redox.

Dans le cas d'une électrode spécifique la loi de Nernst est la suivante :

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{nF} * \ln a_{A^{2+}} \quad \text{Eq.I. 4}$$

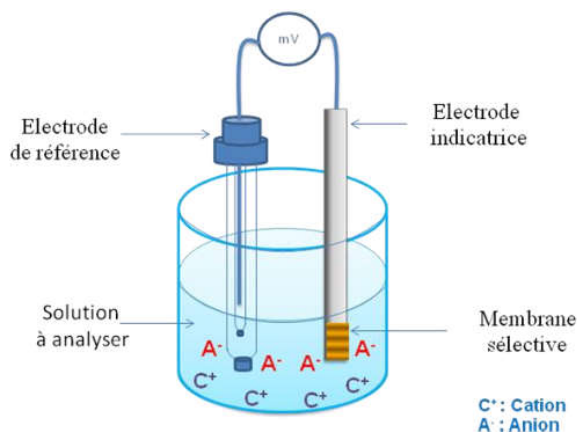
Où  $E^0$  représente le potentiel normal.

$a_{A^{2+}}$ : Activité de l'ion spécifique.

Parmi les capteurs potentiométrique, il existe aussi les transistors à effet de champ (ISFET : Ion Sensitive Field Effect Transistor). Le principe a été proposé pour la première fois par P. Bergveld en 1970. Il s'agit d'une combinaison de deux techniques : le transistor MOSFET (metal oxide semiconductor field effect transistor) basé sur un semi-conducteur, et l'électrochimie, par la présence d'un électrolyte solide, échangeur d'ions.

Pour un transistor MOSFET, dans un substrat silicium de dopage **p**, sont implantées deux zones de dopage **n** formant le drain et la source, auxquelles sont appliquées des électrodes métalliques. La zone située entre le drain et la source est le canal. Elle est recouverte d'une fine couche isolante de silice (isolant de grille) qui porte une métallisation constituant l'électrode grille. L'application entre la grille et la source d'une tension  $V_G$  positive tend à repousser les trous majoritaires du substrat et à attirer sous la grille, les électrons porteurs minoritaires du substrat. Lorsque  $V_G$  devient supérieure à une tension de seuil  $V_D$ , la densité d'électrons sous la grille devient supérieure à la densité de trous et un canal de type n se forme, assurant la continuité entre le drain et la source : la circulation d'un courant entre source et drain devient possible.

La structure de l'ISFET est comparable à celle du MOSFET, mais la métallisation de la surface de l'isolant (la grille) est remplacée par une membrane chimiquement sensible, en contact avec le milieu étudié. La tension de grille est appliquée entre l'ISFET et une électrode de référence (Figure I.5). Ce type de capteur est utilisé en milieu liquide.



**Figure I.5** : Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice.

Les premiers ISFETs commercialisés étaient des électrodes solides de pH [23]. Mais comme capteur les ISFETs sont utilisés pour la détection des métaux lourds [24], en tant qu'immunocapteurs [25] et en tant que capteurs génétiques [26].

### I.8.2. Capteurs conductimétriques

La conductimétrie est une technique électrochimique alternative à l'ampérométrie et à la potentiométrie. Son principe repose sur la mesure de la conductivité électrique d'une solution électrolytique contenant des charges électriques mobiles, constituées par l'ensemble des ions.

Pratiquement la mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes soumises à un signal électrique, généralement alternatif et de fréquence choisie pour minimiser les effets dus aux polarisations. La surface  $S$  et la longueur  $l$  des électrodes sont déterminées par étalonnage dans une solution de conductivité connue (Figure I.6).

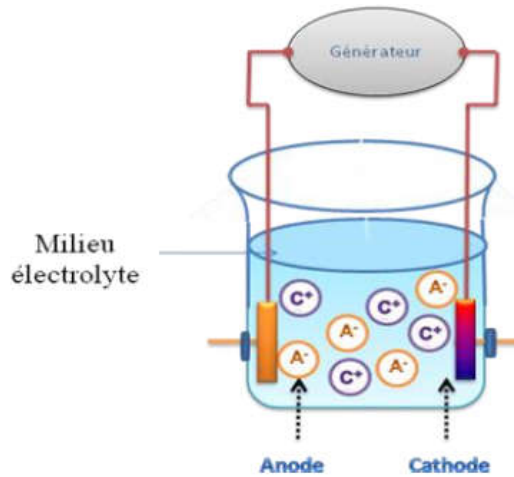


Figure I.6 : Schéma de principe des mesures conductimétriques.

La conductance électrique  $G$ , inverse de sa résistance, est proportionnelle à la surface  $S$  de la section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$G = \frac{\gamma \cdot S}{l} \quad \text{Eq.I. 5}$$

Avec  $G$  conductance (S),  $\gamma$  conductance spécifique ou conductivité, caractéristique du corps ; elle est exprimée en siemens par centimètre et  $S$  la surface en  $\text{cm}^2$  et  $l$  la longueur en cm.

En première approximation, pour des solutions de concentration faible, la conductivité est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte. Ces capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentes dans la solution, leur utilisation demande de bien connaître la composition ionique des solutions puisqu'ils n'ont aucune sélectivité intrinsèque.

Ce type de capteur suscite un intérêt croissant du fait de sa relative simplicité de fabrication. De ce fait, il est utilisé dans le domaine biomédical et le domaine environnemental. On peut citer par

exemple le système développé par G.A. Zhylyak et S. Dzyadevych qui permet de détecter des métaux lourds avec une gamme de détection très intéressante ( $\text{Hg}^{2+}$  : $1\mu\text{M}$  ;  $\text{Cu}^{2+}$  : $2\mu\text{M}$  ;  $\text{Cd}^{2+}$  :  $5\mu\text{M}$  ;  $\text{Co}^{2+}$  : $10\mu\text{M}$  ;  $\text{Pb}^{2+}$  : $20\mu\text{M}$  ;  $\text{Sr}^{2+}$  : $100\mu\text{M}$ ) en utilisant l'enzyme uréase immobilisée sur des électrodes interdigitées [27]. La sélectivité de détection est assurée par l'enzyme.

### I.8.3. Capteur impédimétrique

Le principe de ce type de capteur électrochimique repose sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance, dont le principe est détaillé dans le chapitre suivant. Cette technique permet de contrôler le processus de transfert de charge à l'interface électrode / électrolyte. Pratiquement, la mesure de l'impédance s'effectue dans une cellule à trois électrode, une électrode indicatrice sur laquelle est déposé l'élément sensible, une électrode de référence et une électrode auxiliaire (Figure I.7). En effet, un potentiel imposé avec une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, entre l'électrode de référence et l'électrode indicatrice, permet la mesure d'un courant, de la même forme, généré entre l'électrode indicatrice et l'électrode auxiliaire. Le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant mesuré définit l'impédance du système électrochimique. Cette impédance peut être représentée par un circuit électrique équivalent selon le type du système (système faradique ou système non faradique). Ce circuit permet d'exprimer les paramètres électriques qui définissent le phénomène de transfert de charge qui se produit à l'interface électrode/ électrolyte.

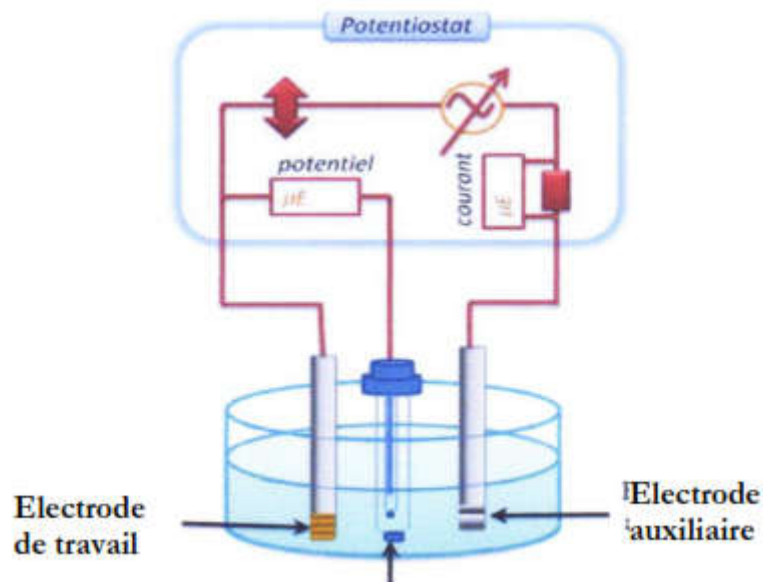


Figure I.7 : Schéma de principe des mesures impédimétriques.

### **I.9. Modification d'électrodes carbonées pour la détection électrochimique de micropolluants métalliques**

#### **I.9.1. Définition**

Selon l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée), on désigne par le terme général d'électrode chimiquement modifiée toute électrode formée d'un matériau conducteur ou semi-conducteur revêtu par un film modificateur chimique pouvant être mono moléculaire, multi moléculaire, ou polymère et qui présente des propriétés chimiques, électrochimiques et/ou optiques. Différents types de matériaux (matériaux inorganiques, organiques, biologiques, etc.) ont été utilisés pour fonctionnaliser des électrodes pour une reconnaissance sélective de micropolluants métalliques [28]. Ce paragraphe sera consacré à répertorier les principaux travaux de la littérature visant une modification d'électrodes à base de carbone pour des applications en tant que capteurs de micropolluants métalliques en milieu aqueux.

#### **I.9.2. Fonctionnalisation par des ligands organiques**

##### **I.9.2.1. Les ligands organiques**

La reconnaissance spécifique des micropolluants métalliques à l'aide de récepteurs organiques d'origine synthétique ou naturelle aussi appelés ligands ou ionophores est très largement renseignée dans la littérature. Ces ligands présentent deux principaux types de reconnaissances : la reconnaissance par affinité chimique (où la présence d'hétéroatomes ayant une affinité pour certains métaux est à l'origine de l'interaction), et le piégeage dans une cavité (où la cavité a une certaine taille pour accueillir le métal). Sera exclue dans ce paragraphe, la présentation de molécules d'origine non synthétique (ADN, protéines, aptamères, etc.).

Les deux principaux types de ligands sont développés ci-dessous :

- Les petites molécules peuvent offrir un moyen simple de développer des capteurs de métaux lourds. Ces petites molécules ont des interactions non spécifiques car ce sont les hétéroatomes présents (N, O et S) qui assurent la complexation. On peut citer les travaux de Geneste et coll. qui fonctionnalisent une surface de carbone vitreux par des groupements méthoxybenzènes pour la détection de Cu(II) [29] ou les travaux concernant la fonctionnalisation des électrodes sérigraphies par des groupements carboxyphényles pour la détection non spécifique de divers micropolluants métalliques [30-33].
- Les macromolécules et les cages moléculaires sont a priori idéales pour la complexation spécifique d'espèces car en plus de l'affinité offerte par les hétéroatomes des macrocycles, la taille de la cavité peut être adaptée à la taille de l'ion métallique pour un meilleur piégeage. Ainsi, une complexation de l'analyte désiré dans un mélange de plusieurs espèces est possible avec ce type de ligand. De nombreuses familles de macrocycles existent ; des exemples de fonctionnalisation d'électrodes par des éthers couronnes [34-36], du cyclam [37-41], ou des calixarènes [42,43], pour la détection sélective d'ions métalliques sont déjà décrits dans la littérature.

### I.9.2.2. Fonctionnalisation par dépôt de ligands

Une méthode assez simple pour fonctionnaliser des électrodes consiste à déposer des ligands ayant une bonne affinité pour l'analyte à leur surface. Dans la plupart des exemples décrits dans la littérature, cette fonctionnalisation se fait par une alternance de phases de dépôt et de séchage de solutions ou de suspensions de ligands sur la surface des électrodes. Des électrodes fonctionnalisées sont ainsi très simplement et très rapidement obtenues. Parmi les nombreux exemples décrits dans la littérature, on peut citer Honeychurch et coll. qui ont appliqué cette méthode sur des SPEs avec divers ligands tels que le 1-(2-pyridylazo)-2 naphthol [44] ou le calix[4]arène [42] pour la détection de Pb(II) ; les électrodes ainsi élaborées ont des limites de détection respectives de  $15 \mu\text{g.L}^{-1}$  et  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Shi et coll. [45] ont également utilisé ce procédé avec un ligand ferrocène de 8-hydroxyquinoléine (Fc-Q) sur des SPEs de carbone et ont obtenu une limite de détection de  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  et  $5 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour la détection électrochimique d'Hg (II). Potin-Gautier et coll. ont aussi déposé différents types d'éthers couronnes sur des SPEs de carbone pour la détection simultanée de Pb(II) et Cd(II) ; les électrodes ainsi élaborées ont une limite de détection de  $1,2 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le Pb(II) [46].

Malgré une très grande facilité de mise en œuvre, le principal inconvénient de cette méthode réside dans un potentiel manque d'homogénéité des dépôts de ligands qui peut impacter sur la reproductibilité des analyses d'une électrode à l'autre.

### I.9.2.3. Fonctionnalisation par électropolymérisation d'un film polymère

Les électrodes chimiquement modifiées par un film polymère ont été largement développées ces deux dernières décennies, en particulier depuis l'avènement des polymères conducteurs [47]. Ces électrodes, utilisées directement ou après fonctionnalisation par des ligands, présentent un intérêt pour la détection de métaux lourds à l'état de traces en raison de leur conductivité électrique élevée qui permet l'électroanalyse [48]. La modification des électrodes consiste souvent en l'électropolymérisation d'un film de polypyrrole ou de polyaniline dans lequel on incorpore des ligands complexants tels que l'EDTA [80-82], le dithiocarbamate [83] l'acide malonique [49,54] au cours de l'étape d'électropolymérisation. Ces ligands, en complexant les ions métalliques, conduisent à une préconcentration de l'analyte à la surface de l'électrode. On peut citer comme exemple Shim et coll. qui ont électropolymérisé du polypyrrole fonctionnalisé par de l'EDTA sur du carbone vitreux pour la détection de Pb(II) avec une limite de détection de  $0,8 \mu\text{g.L}^{-1}$  [49].

### I.10. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons présenté dans une première partie les micropolluants métalliques qui font l'objet de cette thèse. Ces micropolluants sont généralement dosés avec des techniques d'analyse précises qui présentent certaines limitations : appareillages encombrants et coûteux, peu voire pas de portabilité pour des analyses sur sites, nécessités pour certaines d'un opérateur qualifié. Depuis quelques années, il a été démontré que les capteurs électrochimiques présentent des avantages : faible coût d'analyse, temps de réponse court et bonne sensibilité, analyse sur site possible. Aussi nous avons présenté quelques méthodes utilisées pour la fonctionnalisation des électrodes carbonées pour la détection électrochimique de micropolluants métalliques.

## Références chapitre I- Etude bibliographique

---

- [1] A. Burnol, L. Duro, et M. Grive, Element métallique trace-Guide methologie. Ineris, 2006.
- [2] F. Le Goff et V. Bonnomet, Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM. 2004.
- [3] M.O. Riansares, Détermination d'éléments traces dans l'environnement. Techniques de l'Ingénieur, 2006, P 3855.
- [4] Gounou, C., Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments : couplage et comparaison des approches chimique et microbiologique, thèse de doctorat. 2008, universite paris 12 - Val De Marne.
- [5] Bisson, M.; Houeix, N. Cadmium et ses dérivés. INERIS, 2014.
- [6] Praveen Chakravarthi, V.; Pradeep Kiran, J. A.; Bhaskar, M.; Cadmium toxicity: a health hazard and a serious environmental problem - an overview. International Journal of Pharmacy and Biological Sciences, 2012, 2, 235-246.
- [7] J. C. Chiffoleau. La contamination métallique. Technical report, IFREMER, Région Haute Normandie, (Programme scientifique Seine-Aval), 2001. 6, 7
- [8] A. Pichard, Cuivre et ses dérivés. Ineris, 2005.
- [9] R. Garnier, Toxicity of lead and lead compounds. EMC-Toxicologie Pathologie 2005, 2, 67–88.
- [10] J. Rodier. L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 8ème édition. Paris, Dunod, 1996. 7
- [11] B. Sarkar. Heavy metals in the environment. Editions Marcel Dekker, 2002. 6, 7
- [12] Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310.
- [13] Benito, V., Devesa, V., Munoz, O., Suner, M.A., Montoro, R., Baos, R., Hiraldo, F., Ferrer, M., Fernandez, M. et Gonzalez, M.J., 1999. Trace elements in blood collected from birds feeding in the area around Donana National Park affected by the toxic spill from the Aznalcollar mine. Science of The Total Environment, 242(1-3): 309-323.
- [14] Moore, J.W. et Ramamoorthy, S., 1984. Metals in Water, Sediment and Soil Systems. Springer-Verlag, New York, 125 pp.
- [15] Emsley, J., 1991. The elements. Oxford University Press-Clarendon Press, New york, 264 pp.
- [16] Yong, R.N., Mohamed, A.M.O. et Warkentin, B.P., 1993. Principles of Contaminant Transport in Soils. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 327 pp.
- [17] Parlement européen, Directive n° 2013/39/UE. 2013.
- [18] W.H. Organization, Guidelines for Drinking-water Quality 4th edition, 2011.
- [19] M. Leroy, A. Hagège, et A. Lamotte, Analyse de traces et d'ultratraces d'éléments. Techniques de l'Ingénieur, 1998, p3860.

## Références chapitre I- Etude bibliographique

---

- [20] A. Hulanicki, S. Geab, et F. Ingman, Chemical Sensors Definitions and Classification. Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1991, 63, (9), 1247-1250.
- [21] M. MEHRVAR, M. ABDI, Recent developments, characteristics, and potential applications of electrochemical biosensors, Analytical Sciences, 20(2004)1113 - 1126.
- [22] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, et M. V. B. Zanoni, Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2003, 14, (2), 159-173.
- [23] J.i. Janata, Conductometric Sensors, in Principles of Chemical Sensors. 2009, Springer US. p.241-266.
- [24] N. Jaffrezic-Renault, A. Senillou, C. Martelet, K. Wan, J. M. Chovelon, ISFET microsensors for the detection of pollutants in liquid media. Sensors and Actuators B, 59(1999) 154.
- [25] Z. E. Selvanayagam, P. Neuzil, P. Gopalakrishnakone, U. Sridhar, M. Singh, L. C. Ho, An ISFET-based immunosensor for the detection of  $\beta$ -Bungarotoxin. Biosensors and Bioelectronics, 17(2002) 821.
- [26] P. Estrela, A.G. Stewart, F. Yan and P. Migliorato, Field effect detection of biomolecular interactions. Electrochimica Acta, 50(2005) 4995.
- [27] G.A. Zhylyak, S. V. Dzyadevych, Y.I. Korpan, A.P. Soldakin, A.V. Elskaya, Application of urease conductometric biosensors for heavy metal ion determination, Sens. Actuators B, (1995) 145.
- [28] G. Aragay, J. Pons, et A. Merkoçi, Recent Trends in Macro-, Micro-, and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection. Chemical Reviews, 2011, 111, 3433–3458.
- [29] B. Feier, D. Floner, C. Cristea, R. Sandulescu, et F. Geneste, Development of a novel flow sensor for copper trace analysis by electrochemical reduction of 4-methoxybenzene diazonium salt. Electrochemistry Communications, 2013, 31, 13–15.
- [30] S. Betelu, C. Vautrin-UI, et A. Chaussé, Novel 4-carboxyphenyl-grafted screen-printed electrode for trace Cu(II) determination. Electrochemistry Communications, 2009, 11, 383386
- [31] S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, et C. Vautrin-UI, Performances of carbon-based screenprinted electrodes modified by diazonium salts with various carboxylic functions for trace metal sensors. Electrochemistry Communications, 2014, 41, 68–71.
- [32] S. Betelu, C. Vautrin-UI, J. Ly, et A. Chausse, Screen-printed electrografted electrode for trace uranium analysis. Talanta, 2009, 80, 372-376.
- [33] S. Bouden, A. Chausse, et C. Vautrin-UI, Trace Lead Analysis based on carbon screen-printed electrodes Talanta, 2013, 106, 414-421.
- [34] M. Wang, F. Wang, Y. Wang, W. Zhang, et X. Chen, Polydiacetylene-based sensor for highly sensitive and selective Pb<sup>2+</sup> detection. Dyes and Pigments, 2015, 120, 307-313.
- [35] G. Keric, E. J. Parra, G. A. Crespo, F. Xavier Rius, et P. Blondeau, Nanostructured assemblies for ion-sensors: functionalization of multi-wall carbon nanotubes with benzo-18-crown-6 for Pb<sup>2+</sup> determination. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, 16611–16617.

## Références chapitre I- Etude bibliographique

---

- [36] S. Anandhakumar et J. Mathiyarasu, Detection of lead(II) using an glassy carbon electrode modified with Nafion, carbon nanotubes and benzo-18-crown-6. *Microchimica Acta*, 2013, 180, 1065–1071.
- [37] R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth, et F. Geneste, Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 638, 9–14.
- [38] R. Nasraoui, D. Floner, et F. Geneste, Improvement in performance of a flow electrochemical sensor by using carbamoyl-arms polyazamacrocycle for the preconcentration of lead ions onto the electrode. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12, 98–100.
- [39] B. Feier, I. Fizesan, C. Mériadec, S. Ababou Girard, C. Cristea, R. Sandulescu, et F. Geneste, Influence of the electrografting method on the performances of a flow electrochemical sensor using modified electrodes for trace analysis of copper (II). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 744, 1–7.
- [40] S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, S. Brandes, M. Meyer, F. Denat, B Lebeau, et A. Walcarius, Factors Affecting Copper(II) Binding to Multiarmed Cyclam-Grafted Mesoporous Silica in Aqueous Solution. *Langmuir*, 2009, 25, (17), 9804–9813.
- [41] S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, Y. Rousselin, F. Denat, B. Lebeau, et A. Walcarius, CyclamFunctionalized Silica-Modified Electrodes for Selective Determination of Cu(II). *Electroanalysis*, 2009, 21, (3-5), 280–289.
- [42] K. C. Honeychurch, J. P. Hart, D. C. Cowell, et D. W. M. Arrigan, Voltammetric studies of lead at calixarene modified screen-printed carbon electrodes and its trace determination in water by stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, 77, (3), 642–652.
- [43] A. Becker, H. Tobias, Z. Porat, et D. Mandler, Detection of uranium(VI) in aqueous solution by a calix[6]arene modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, 621, 214–221.
- [44] K. C. Honeychurch, J. P. Hart, et D.C. Cowell, Voltammetric studies of lead at a 1-(2pyridylazo)-2-naphthol Modified screen-printed carbon electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 431, 89–99.
- [45] L. Shi, W. Song, Y. Li, D. Li, K. N. Swanick, Z. Ding, et Y. T. Longa, A multi-channel sensor based on 8-hydroxyquinoline ferrocenoate for probing Hg(II) ion. *Talanta*, 2011, 84, 900–904.
- [46] C. Parat, S. Betelu, L. Authier, et M. Potin-Gautier, Determination of labile trace metals with screen-printed electrode modified by a crown-ether based membrane. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 573-574, 14-19.
- [47] J.L. Anderson, E.F. Bowden, et P.G. Pickup, *Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application*. *Analytical Chemistry*, 1996, 68, (12), 379-444.
- [48] Z. M. Wang, H. W. Guo, E. Liu, G. C. Yang, et N.W. Khun, Bismuth/Polyaniline/Glassy Carbon Electrodes Prepared with Different Protocols for Stripping Voltammetric Determination of Trace Cd and Pb in Solutions Having Surfactants. *Electroanalysis*, 2009, 22, (2), 209–215.

## Références chapitre I- Etude bibliographique

---

- [49] M. Aminur Rahman, M.-S. Won, et Y.-B. Shim, Characterization of an EDTA Bonded Conducting Polymer Modified Electrode: Its Application for the Simultaneous Determination of Heavy Metal Ions. *Analytical Chemistry*, 2003, 75, 1123-1129.
- [50] M.A. Rahman, D.S. Park, M.-S. Won, S.-M. Park, et Y.-B. Shim, Selective Electrochemical Analysis of Various Metal Ions at an EDTA Bonded Conducting Polymer Modified Electrode. *Electroanalysis*, 2004, 16, (16), 1366-1370.
- [51] M. Heitzmann, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Pereira, B.L. Rivas, G. Royal, et E. Saint-Aman, Complexation of poly(pyrrole-EDTA like) film modified electrodes: Application to metal cations electroanalysis. *Electrochimica Acta*, 2007, 52, (9), 3082-3087.
- [52] D.M.T. O'Riordan et G.G. Wallace, Poly(pyrrole-N-carbodithioate) electrode for electroanalysis. *Analytical Chemistry*, 1986, 58, (1), 128-131
- [53] J.-C. Moutet et A. Zouaoui, Poly[(3-pyrrol-1-ylpropyl)malonic acid]: synthesis, ion-exchange properties and complexation of copper cations. *Electrochimica Acta*, 2001, 46, (26- 27), 4035-4041.
- [54] M. Heitzmann, L. Basaez, F. Brovelli, C. Bucher, D. Limosin, E. Pereira, B.L. Rivas, G. Royal, E. Saint-Aman, et J.-C. Moutet, Voltammetric Sensing of Trace Metals at a Poly (pyrrole-malonic acid) Film Modified Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 2005, 17, (21), 1970-1976.

## **Chapitre II**

# ***Les méthodes électrochimiques d'analyse***

## II.1. Introduction

L'électrochimie est une discipline qui étudie la relation entre les transformations chimiques et le passage de courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste, c'est la base des systèmes de stockage de l'énergie (piles, batteries, accumulateurs...).

L'électrochimie est également utilisée en métallurgie, étude de la corrosion, et de plus en plus en chimie analytique, notamment au travers du développement de capteurs de mesures.

L'étude par les techniques électrochimiques fait appelle à des connaissances dans des domaines également très variés de la chimie et de la physique, thermodynamique, cinétique, phénomènes de transport, électricité.... Ces techniques emploient la stimulation électrique pour analyser la réactivité chimique d'un système. Plus particulièrement, elle analyse la perte et le profit des électrons, l'oxydation et les mécanismes de réduction dans une réaction. Les réactions d'oxydation et de réduction fournissent des informations indispensables à la cinétique, concentration, mécanisme de la réaction, et l'état chimique des réactifs en solution.

Le but de ce chapitre est d'introduire quelques notions de base nécessaires à l'étude des capteurs électrochimiques, il s'agit principalement de notions de cellule électrochimique, nature des courants électrochimiques, et de potentiel électrochimique. Aussi nous nous intéressons à l'étude théorique des méthodes utilisées dans ce travail a savoir : la spectroscopie d'impédance et de la voltamétrie cyclique.

## II.2. Notions d'électrochimie

### II.2.1. Électrodes dans l'analyse électrochimique

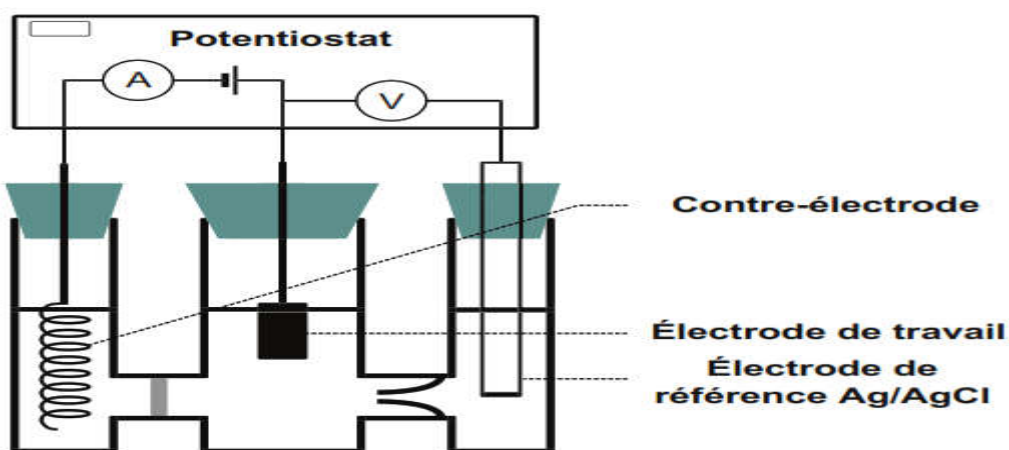
Lors d'une réaction électrochimique, deux demi-réactions se produisent à deux électrodes différentes. La demi-réaction d'oxydation a lieu à l'anode tandis que la demi-réaction de réduction se produit à la cathode. En chimie électroanalytique, une électrode alterne souvent en étant l'anode puis la cathode. Ainsi, les termes « anode » et « cathode » sont des appellations peu utilisés.

En effet, il y a une électrode où les espèces chimiques qui nous intéressent (analytes) réagissent, qui est nommée l'électrode de travail. De plus, comme il n'est pas possible de mesurer le potentiel électrique d'une seule électrode, une seconde électrode est utilisée pour mesurer la tension (différence de potentiels) entre l'électrode de travail et cette électrode. Cette seconde électrode est appelée électrode de référence. L'électrode de référence est une demi-cellule d'un système dont le potentiel doit être connu et constant. Le potentiel d'une électrode particulière (demi-cellule) a été assigné arbitrairement à une valeur de zéro volt à toutes températures. Cette électrode est l'électrode standard à hydrogène (ESH). Il n'est cependant pas pratique de l'utiliser comme électrode de référence et deux autres électrodes sont couramment usitées, l'électrode au calomel saturé (ECS) et l'électrode d'argent/chlorure ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). Ces deux électrodes utilisent des solides et des solutions ioniques (généralement saturées). L'électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (KCl) est composée de mercure métallique (Hg) en contact avec du calomel  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  lui-même en équilibre avec une solution de KCl saturée. Cette électrode est facile à préparer et disponible dans le commerce. Toutefois, cette électrode est de moins en moins usitée en raison des problèmes de toxicité du mercure. L'électrode d'argent/chlorure se compose d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent et

immergé dans une solution saturée de chlorure de potassium. L'électrode de référence utilisée lors des expériences au cours de cette thèse est une électrode Ag/AgCl.

### II.2.2. Cellule électrochimique

D'après la loi d'Ohm ( $E = R \times i$ ), les variations de potentiel affectent le courant. Ainsi, les techniques pour lesquelles il y a une variation de potentiel nécessitent une configuration à trois électrodes. Les trois électrodes sont l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode (ou électrode auxiliaire). Un schéma du montage et de la cellule électrochimique utilisés pour effectuer les mesures électrochimiques est présenté sur la (Figure II.1)



**Figure II.1:** Schéma du montage électrochimique avec la cellule à trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence (Ag/AgCl) et contre-électrode.

Le potentiel est fixé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le courant issu de la réaction électrochimique est quant à lui mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

L'électrode de travail est l'électrode où les analytes réagissent et la demi-réaction d'intérêt se produit. Le transfert d'électron dû à la réaction se déroule à la surface de l'électrode de travail. L'électrode de référence permet d'appliquer un potentiel connu à l'électrode de travail. La seconde demi-réaction se produit à la contre-électrode et le courant issu de la réaction globale est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La réaction qui se produit à la contre-électrode ne doit pas être déterminante, elle ne doit pas régir le courant global. Ainsi, la contre-électrode doit avoir une grande surface (de sorte que le courant ne soit pas limité par sa surface) et elle doit être suffisamment éloignée de l'électrode de travail pour que la réaction à la contre-électrode n'interfère pas avec la réaction se produisant à l'électrode de travail. Habituellement, un fil de platine est utilisé en tant que contre-électrode.

### II.2.3. Nature des courants électrochimiques

Le courant relatif à une réaction électrochimique est appelé courant faradique. Pour une oxydation en une seule étape (du type  $R \rightarrow Ox + ne^-$ ) dont la vitesse de réaction est  $r(t)$  (en  $\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ), son expression est obtenue en appliquant la loi de Faraday :

$$i_f(t) = nFr(t) \quad \text{Eq.II.1}$$

Lorsqu'aucune réaction ne se produit à l'interface de l'électrode, on peut tout de même assister au passage d'un courant dit capacitif dû à la réorganisation des charges électriques aux abords de l'interface électrode/électrolyte, appelée double couche électrochimique. Le courant peut être induit par une variation de l'aire de l'électrode ou de son potentiel et/ou par une adsorption/désorption à la surface de celle-ci. Le comportement de la double couche est assimilé à celui d'un condensateur. La capacité d'une interface caractérise son habilité à stocker une charge en réponse à une perturbation en potentiel [1]. En supposant que la capacité du condensateur, appelée capacité de double couche ( $C_{dc}$  en  $\text{F.cm}^{-2}$ ), est indépendante du potentiel ( $E$  en  $V$ ), la densité de courant de charge ou de décharge de la double couche, appelée densité de courant capacitif, s'écrit:

$$i_c(t) = C_{dc} \frac{dE(t)}{dt} \quad \text{Eq.II.2}$$

Ainsi, la densité de courant totale d'une réaction électrochimique se produisant à une interface électrode/électrolyte est égale à la somme des densités de courant faradique et capacitif :

$$i(t) = i_f(t) + i_c(t) \quad \text{Eq.II.3}$$

### II.2.4. Théorie de la double couche électrique

En électrochimie, la double couche électrique prend naissance à l'interface solide-liquide, dans laquelle il s'établit un transfert de charge électrique accompagné du déroulement de demi-réactions redox. Dans une cellule électrochimique, la phase solide est représentée par une électrode tandis que la phase liquide est représentée par l'électrolyte.

Cette surface chargée influence la distribution des ions proches dans le milieu polaire. Les ions de charges opposées (contre-ions) sont attirés vers la surface et les ions de même charge (co-ions) sont repoussés loin de la surface. La théorie de la double couche électrique est envisagée lors de l'étude de la distribution des ions vu l'intérêt du potentiel électrique qui se crée sur la surface chargée.

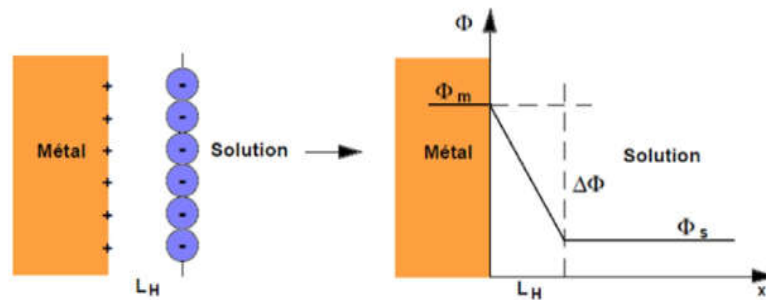
Beaucoup des théories permettent d'expliquer le potentiel électrique observé. Historiquement, la première et la plus simple a été donnée par Helmholtz (1879) [2]. Elle a été ensuite modifiée par le physicien français Georges Gouy (1910) et en (1913) par le chimiste Britannique David Leonard Chapman.

La théorie Gouy-Chapman n'était pas entièrement satisfaisante, et en (1924) une considérable amélioration a été donnée par le physicien Germano-américain Otto Stern, qui est le meilleur modèle utilisé actuellement.

**II.2.4.1. Modèle de Helmholtz**

Il s'agit d'un modèle très simple, dans lequel l'excès de charges du côté de l'électrolyte est réparti de manière uniforme en vis-à-vis de celui du solide à une distance ( $L_H$ ) de l'interface (Figure II.2).

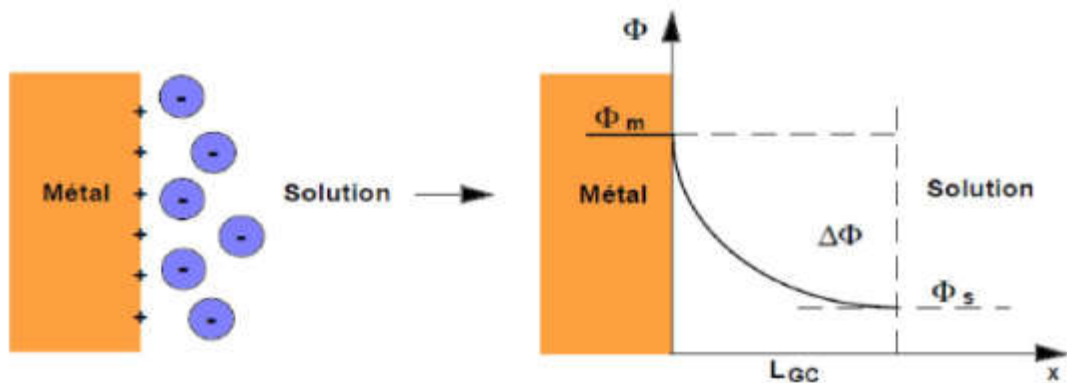
La largeur de cette zone  $L_H$  peut être de l'ordre de 1 nm. L'interface se comporte alors comme un condensateur plan. La principale limitation de ce modèle, c'est qu'il ne fait intervenir la concentration de l'électrolyte et néglige la diffusion ionique et l'agitation thermique.



**Figure II.2 :** modèle de Helmholtz.

**II.2.4.2. Modèle de Gouy-Chapman**

Afin de prendre en considération la diffusion ionique et l'agitation thermique, Gouy et Chapman ont proposés un modèle [3,4] où les ions les plus proches de l'interface ne sont plus localisés sur des plans mais ont une concentration qui décroît avec la distance à la surface chargée. La largeur de cette zone  $L_{GC}$  peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz. Ce modèle implique l'existence d'une couche mélangée de contre-ions et de co-ions basé sur un équilibre entre les forces électriques et thermiques, formant ainsi une couche diffuse (Figure II.3) Dans ce cas, le potentiel suit une décroissance non linéaire en fonction de la distance à la surface chargée.



**Figure II.3:** modèle de Gouy-Chapman.

### II.2.4.3. Modèle de Stern

Ce modèle peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédents. Il postule l'existence d'une couche compacte à l'interface (type Helmholtz) ainsi qu'une couche diffuse (type Gouy-Chapman) au-delà de la couche compacte jusqu'à la zone du potentiel uniforme de la solution. Le modèle de Stern [5] donne une bonne description du comportement électrique de l'interface solide-solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche (Figure II.4)

La différence de potentiel entre le solide et la solution comprend deux termes :  $\Delta\phi_{MS} = \Delta\phi_H + \Delta\phi_{G.C}$

$\Delta\phi_H$  dû à la couche de Helmholtz et  $\Delta\phi_{G.C}$  dû à l'effet d'une couche diffuse :

La capacité de la double couche dans ce cas sera égale à :  $\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{G.C}}$

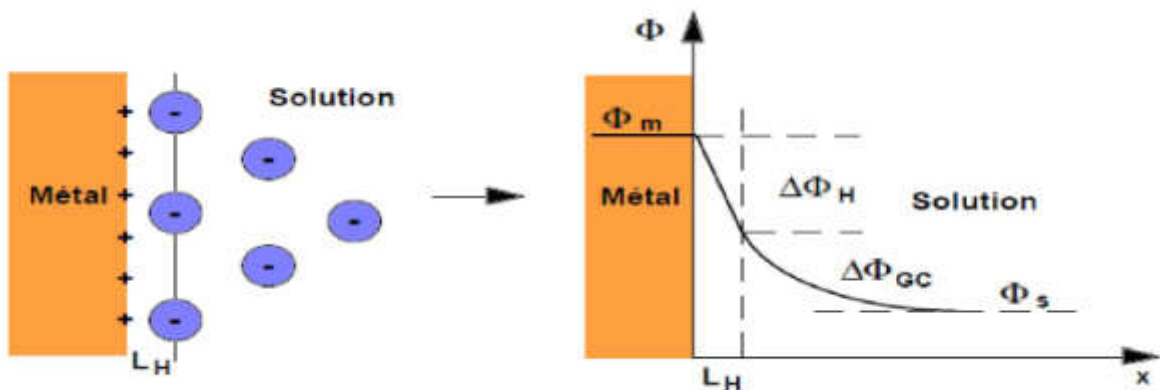


Figure II.4 : modèle de Stern.

Le modèle de Stern ne permet pas toujours de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de leurs interactions avec la paroi. Il présente des limitations à la proximité de la paroi et ne rend pas compte de façon précise de la variation de la capacité en fonction du potentiel. [6].

Ainsi d'autres représentations plus précises existent qui tiennent compte de phénomènes particuliers au niveau du contact liquide/paroi. Le modèle de Grahame [7,8] tient compte de l'adsorption spécifique d'ions à la surface du solide. Ces ions sont déshydratés. Ils présentent une interaction forte avec la paroi alors que les ions hydratés ne sont retenus que par des forces électrostatiques. Ce modèle se décompose alors en trois parties : le plan interne d'Helmholtz PIH qui passe par le centre des ions adsorbés spécifiquement, le plan externe d'Helmholtz PEH qui passe au centre des ions non adsorbés spécifiquement, et la couche diffuse (Figure II.5).

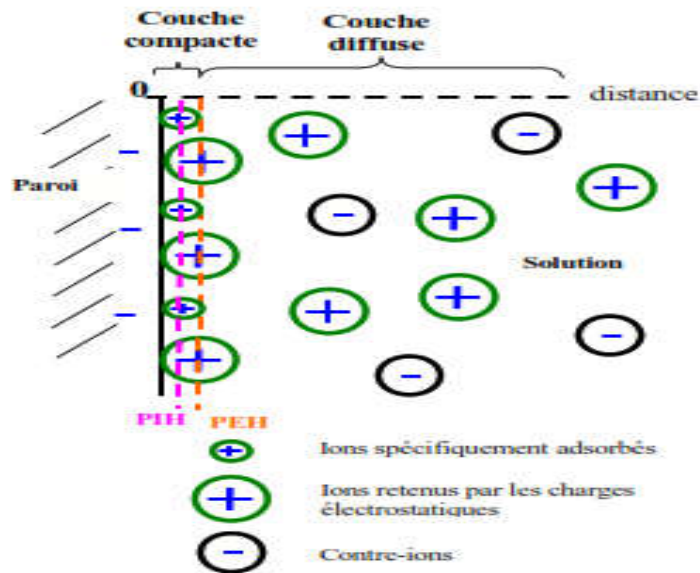


Figure II.5 : Modèle de la double couche selon Grahame.

Un autre modèle plus récent, proposé par Bockris et al [9], tient compte de l'interaction entre le solide et les dipôles en solution (Figure II.6).

Ce modèle tient compte des molécules d'eau et des ions négatifs déshydratés adsorbés par la surface ainsi que des ions positifs hydratés incapables d'atteindre la surface à cause des molécules d'eau qu'ils retiennent.

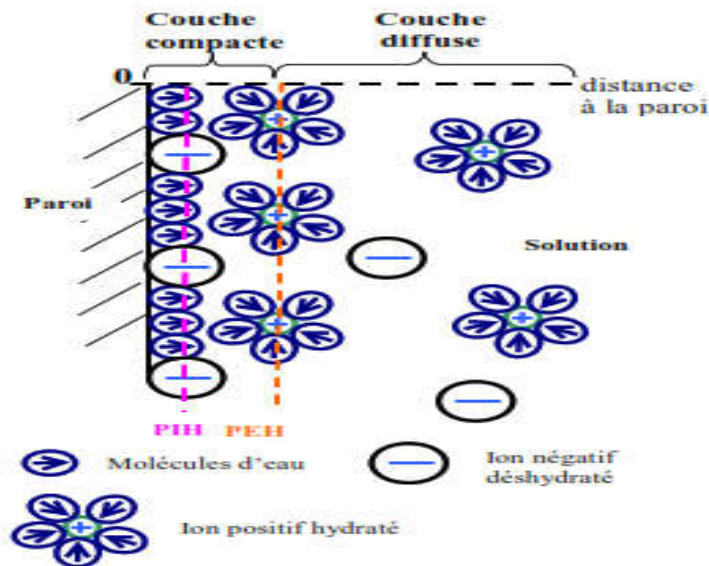


Figure II.6 : Modèle de la double couche selon Bockris.

### II.3. La spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est l'une des techniques les plus complexes de la recherche électrochimique. Toutefois cette technique attire de plus en plus d'attention. L'une des raisons est que l'SIE permet de séparer les influences de différents phénomènes et de rendre visibles de nombreux changements qui ont lieu aux interfaces d'un système électrochimique que d'autres

techniques ne voient pas, c'est-à-dire la contribution de la résistance de transfert d'électrons, de la capacité de double couche, la diffusion, etc.

Les mesures SIE impliquent l'application d'une tension ou d'un courant alternatif au système étudié, suivie d'une mesure de la réponse sous forme de courant alternatif (ou tension) en fonction de la fréquence. Dans l'ensemble, la SIE est une solution particulièrement attractive en termes d'applications. Étant non destructrice cette technique électrochimique puissante est utilisée pour étudier les interfaces électrode-solution avec des applications dans différents domaines tels que l'énergie (batteries), la corrosion et la bio analyse [10].

### II.3.1. Principe de l'impédance électrochimique.

D'un point de vue physique la résistance électrique est la capacité d'un élément du circuit à résister à l'écoulement du courant électrique, la résistance **R** est donnée par la loi d'Ohm :

$$R = \frac{E}{I} \quad \text{Eq. II. 4}$$

Cependant, cette relation entre le potentiel **E** et le courant **I** ne s'applique qu'au courant continu dans le cas d'une résistance idéale, où la valeur de la résistance est indépendante de la fréquence, et les signaux de courant et de tension sont en phase.

L'impédance étend le concept de résistance à un circuit de courant alternatif, une impédance  $Z(\omega)$  est une résistance complexe qui va se créer lors de circulation d'un courant alternatif à travers un circuit comportant des résistances, des capacités et des inductances.

Dans ce cas, la loi d'Ohm se présente par :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad \text{Eq. II.5}$$

Dans l'exemple d'une cellule électrochimique la cinétique de transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système.

L'impédance électrochimique traduit la résistance du système au passage du flux d'électrons (courant) et décrit sa réponse à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence (Figure II.7).

Lorsqu'un système électrochimique est soumis à une perturbation temporelle soit en potentiel (perturbation potentiostatique) soit en courant (perturbation galvanostatique) autour d'un point stationnaire, le signal appliqué peut s'écrire comme :

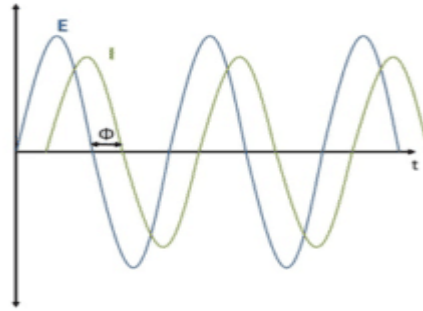
$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq 6}$$

**E(t)** est le signal au temps **t**, **E<sub>0</sub>** est l'amplitude du signal, et **ω** est la fréquence radiale. Le rapport entre la fréquence radiale **ω** (exprimée en radian par secondes) et la fréquence **f** (exprimée en Hertz) est :  $\omega = 2\pi f$

La réponse en courant obtenue à la suite de la perturbation peut s'écrire :

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t + \Phi) \quad \text{Eq 7}$$

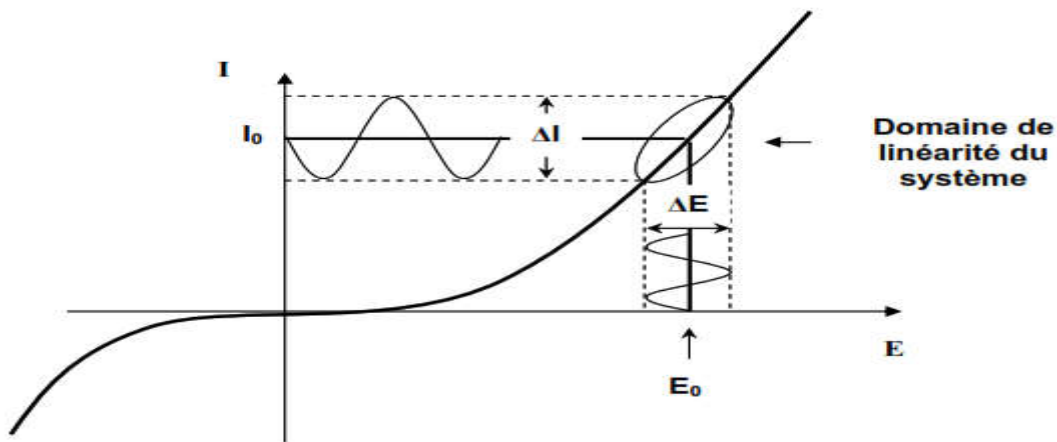
Le signal de réponse  $I(t)$  est décalé par la phase  $\Phi$  et a une amplitude différente  $I_0$ .



**Figure II.7 :** Représentation schématique du déphasage entre la tension appliquée E et le courant résultant I.

La plupart du temps, les systèmes électrochimiques ne sont pas des systèmes linéaires. Cependant, l'impédance électrochimique ne s'applique qu'à des systèmes linéaires et pour remédier à ce problème, on utilise de faibles amplitudes de perturbation que l'on doit optimiser pour chaque expérience ( $\Delta E$  varie en général entre 1 et 20 mV) afin de travailler sur un domaine de la courbe courant/tension assimilable à un domaine linéaire.

(Figure II.8) représente le schéma de fonctionnement, l'impédance du système est alors définie par la fonction de transfert correspondant au rapport de la perturbation en tension sur la réponse en courant pour chaque fréquence  $f$  de la perturbation potentiostatique.



**Figure II.8 :** Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire.

Une expression analogue à la loi d'Ohm, comme dans le cas d'une résistance (équation 1), nous permet de calculer l'impédance du système :

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cdot \sin(\omega t)}{I_0 \cdot \sin(\omega t + \Phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \Phi)} \tag{Eq.II.8}$$

Avec le rapport d'Euler :

$$e^{j\Phi} = \cos(\omega t) + j \sin(\omega t) \tag{Eq.II.9}$$

Il est possible d'exprimer l'impédance comme une fonction complexe, le potentiel est alors décrit comme :

$$E(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad \text{Eq. II.10}$$

Et la réponse en courant comme :

$$I(t) = I_0 e^{(j\omega t - j\Phi)} \quad \text{Eq. II.11}$$

L'impédance est alors représentée comme un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{(j\omega t - j\Phi)}} = Z_0 e^{j\Phi} = Z_0 \cdot (\cos(\Phi) + j \sin(\Phi)) \quad \text{Eq. II.12}$$

$Z(\omega)$  est donc un nombre complexe qui peut être représenté soit en coordonnées polaires ( $|Z|, \phi$ ), soit en coordonnées cartésiennes ( $\text{Re}(Z), \text{Im}(Z)$ ), où  $Z(\omega) = \text{Re}(z) + j \text{Im}(z)$ , la représentation plan complexe cartésienne, divise l'impédance complexe en parties réelle et imaginaire.

Les relations entre ces quantités sont :

$$\text{-D'une part, } |Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \quad \text{et } \varphi = \arctan \frac{\text{Im } Z}{\text{Re } Z}$$

$$\text{-D'autre part, } \text{Re}(z) = Z_0 \cos(\Phi) \quad \text{et } \text{Im}(z) = Z_0 \sin(\Phi)$$

Où  $|Z|$  est le module, rapport des amplitudes  $\Delta E$  et  $\Delta I$ ;  $j$  le nombre complexe (tel que  $j^2 = -1$ );  $\varphi$  est la phase, représentative du déphasage entre  $\Delta E$  et  $\Delta I$ ;  $\text{Re}(Z)$  et  $\text{Im}(Z)$  les parties réelle et imaginaire de  $Z(\omega)$ .

### II.3.2. Représentations de l'impédance

L'impédance peut être représentée dans le plan complexe par sa partie réelle et sa partie imaginaire dans un diagramme dit de Nyquist, ou par son module  $|Z|$  et sa phase  $\varphi$  en fonction de la fréquence dans des diagrammes dits de Bode (Figure II.9).

Les données obtenues peuvent être tracées en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $\text{Re}(Z)$  en abscisse et  $-\text{Im}(Z)$  en ordonnée,

La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance  $|Z|$  (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage  $\varphi$  sont tracés en fonction de la fréquence, elle aussi représentée en échelle logarithmique. Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes « boucles et droites » du diagramme mais masque les résultats haute fréquence alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlante pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

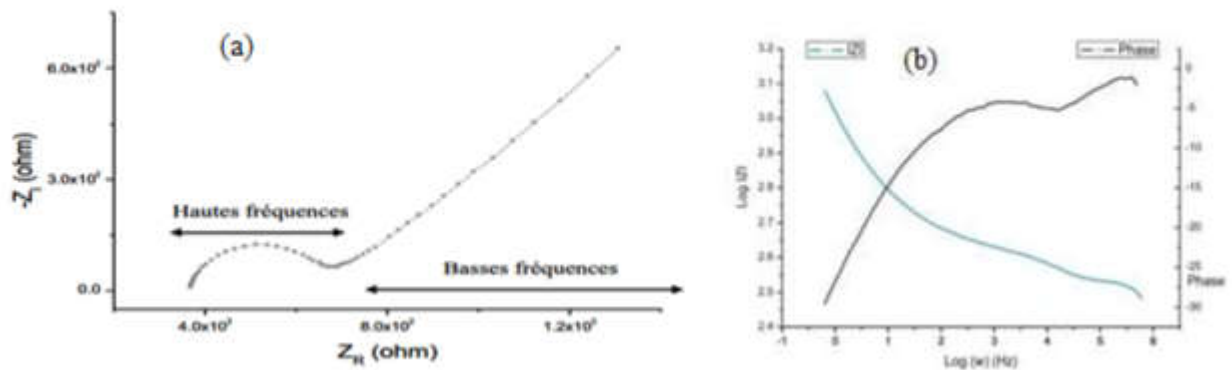


Figure II.9 : Tracés de l'impédance dans le plan de Nyquist (a) et dans le plan de Bode (b)

### II.3.3. Modélisation d'un spectre d'impédance électrochimique

L'étude électrochimique par impédance nécessitera toujours d'associer le spectre observé avec un circuit électrique équivalent afin de pouvoir modéliser le comportement du système. La plupart des éléments de circuit du modèle sont des éléments identiques à de véritables composants électriques tels que des résistances, des condensateurs et des inductances. Donc une certaine connaissance de l'impédance des composants standards du circuit électrique est très utile. Le (tableau II.1) répertorie les éléments de circuit communs, l'équation de leur relation courant / tension et leur impédance.

Tableau II.1 les éléments de circuit communs, l'équation de leur relation courant / tension et leur impédance.

Composant	Courant vs tension	Impédance
Résistance	$E = IR$	$Z = R$
Inducteur	$E = L \, di / dt$	$Z = j\omega L$
Condensateur	$I = C \, dE / dt$	$Z = 1/j\omega C$

En doit noter que l'impédance d'une résistance est indépendante de la fréquence et n'a pas de composante imaginaire. Avec seulement un composant d'impédance réel, le courant traversant une résistance reste en phase avec la tension aux bornes de la résistance.

L'impédance d'une inductance augmente à mesure que la fréquence augmente. Les inducteurs n'ont qu'une composante d'impédance imaginaire.

Le comportement d'impédance en fonction de la fréquence d'un condensateur est opposé à celui d'un inducteur. L'impédance d'un condensateur diminue à mesure que la fréquence augmente. Les condensateurs n'ont également qu'une composante d'impédance imaginaire.

D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme le CPE (constant phase element) ou l'impédance de Warburg. La partie suivante vise à présenter les éléments électriques et leurs associations utilisés pour les interprétations spectrales de ce travail.

### II.3.4. Résistance de la solution $R_s$

La résistance de la solution est souvent un facteur important de l'impédance d'une cellule électrochimique, cette résistance modélise le phénomène de passage du courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La résistance d'une solution ionique dépend de la concentration ionique, du type d'ions, de la température et de la géométrie de la zone dans laquelle le courant est transporté. Dans une zone délimitée de surface  $A$  et de longueur  $l$  transportant un courant uniforme, la résistance est définie comme suit:

$$R_s(\Omega) = \rho \frac{l}{A} \quad \text{Eq.II.13}$$

$\rho$  est la résistivité de la solution.

### II.3.5. Résistance de transfert de charge

Le processus de transfert de charge est l'échange de charges électriques (ions ou électrons) entre l'électrolyte et les électrodes. Ce transfert électronique provoque une réaction d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. Pour ce transfert, le flux de courant a besoin d'énergie supplémentaire pour surmonter une barrière énergétique. Cette barrière peut être vue comme une résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  et l'énergie requise est la différence de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre de l'électrode. La réaction de transfert de charge est la seule réaction partielle directement affectée par le le potentiel de l'électrode et la vitesse de la réaction de transfert de charge est déterminée par le potentiel d'électrode.

La contribution faradique au courant mesuré est indépendante de la fréquence et n'influe que sur l'amplitude de la réponse du système. Cette résistance est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique par rapport au potentiel ( $E$ ) [14].

$$Z_{R_{ct}}(\omega) = R_{ct} = \frac{\partial I_F}{\partial E} \quad \text{Eq.II.14}$$

Lorsque le système électrochimique est à l'équilibre, l'expression de la résistance de transfert de charge change s'écrit:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad \text{Eq.II.15}$$

Où :  $R$  représente la constante des gaz,  $T$  la température en Kelvin,  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction,  $F$  la constante de Faraday,  $i_0$  la densité de courant d'échange.

### II.3.6. Capacité de la double couche

Une double couche électrique existe à l'interface entre une électrode et son électrolyte environnant. Cette double couche est formée lorsque les ions de la solution s'adsorbent sur la surface de l'électrode. L'électrode chargée est séparée des ions chargés par un espace isolant. Les charges séparées par un isolant forment un condensateur, la valeur de la capacité de la double couche dépend de nombreuses variables : Le potentiel d'électrode, la température, les concentrations ioniques, les types d'ions, les couches d'oxyde, la rugosité de l'électrode, l'adsorption d'impuretés, etc.

L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant  $I_{dc}$  qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité  $C$  est donnée par l'équation :

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{Eq.II.16}$$

$$\text{Avec, } C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{e}$$

Où  $C$  est la capacité,  $\varepsilon$  la permittivité relative du diélectrique,  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $A$  l'aire de réaction et  $e$  l'épaisseur du diélectrique.

### II.3.7. Élément de phase constante (CPE)

La modélisation d'un phénomène électrochimique avec un condensateur idéal suppose que la surface étudiée est homogène, ce qui n'est normalement pas le cas, il est souvent observé que les circuits équivalents contenant seulement ces éléments ne décrivent pas correctement les données expérimentales d'impédance. Pour résoudre ce problème, des CPE (Constant-Phase-Element) sont utilisés à la place des capacités pour ajuster les déviations d'un comportement diélectrique idéal ces déviations sont attribuées à des inhomogénéités de surface (rugosité, présence d'impuretés, variation d'épaisseur ou de composition d'un revêtement) [11].

Le CPE est décrit comme une dispersion de capacité ou un changement de capacité en fonction de la fréquence [12]. Dans la littérature, différentes définitions ont été proposées [13]. La formule du CPE, souvent utilisée pour l'ajustement, est donnée par l'équation :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n Q} \quad \text{Eq.II.17}$$

Où,  $j$  est la partie imaginaire :  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f(\text{Hz})$  est la fréquence angulaire,  $Q$  s'exprime en  $F/\text{cm}^2$  et représente la capacité à l'interface, et  $n$  est une constante empirique, allant de 0 à 1.

Il est à noter que lorsque  $n = 1$ , le CPE se comporte comme un condensateur pur, tandis que lorsque  $n = 0$ , le CPE se comporte résistance. De plus, lorsque  $n = 0,5$ , le CPE est le équivalent à l'impédance de diffusion Warburg.

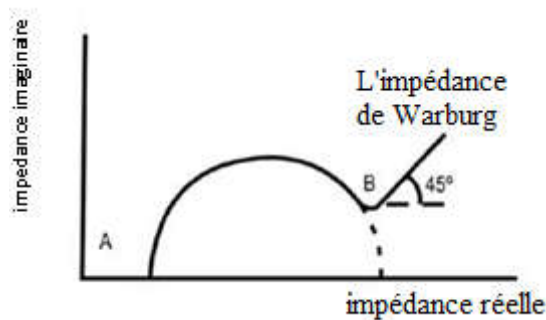
### II.3.8. La diffusion

L'impédance de diffusion connue aussi sous le nom impédance de Warburg est l'impédance résultant de la diffusion d'une espèce à l'électrode. Cette impédance dépend de la fréquence de la perturbation, du potentiel appliqué et de la concentration des espèces qui diffusent. L'expression de l'impédance de Warburg est donnée par l'expression suivante :

$$Z_w = \sigma(1 - j)\omega^{-0.5} \quad \text{Eq.II.18}$$

Avec  $\sigma$  coefficient de Warburg, dépendant principalement de la concentration et de la mobilité des ions présents.

Dans le diagramme de Nyquist l'impédance de Warburg est caractérisé par une droite formant un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe des réels.

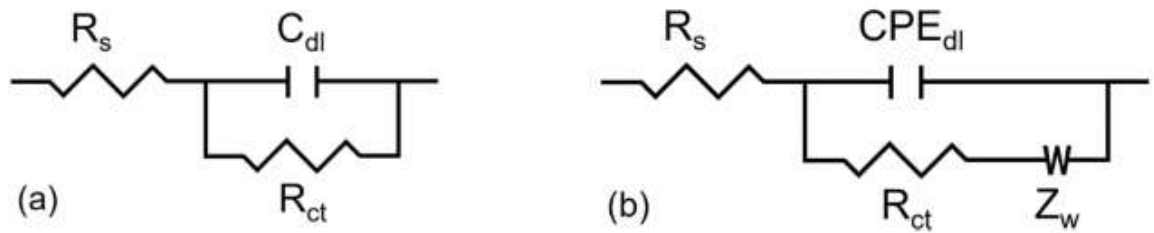


**Figure II.10 :** A : région de hautes fréquences. B : région de basses fréquences.

### II.3.9. Le circuit de Randles

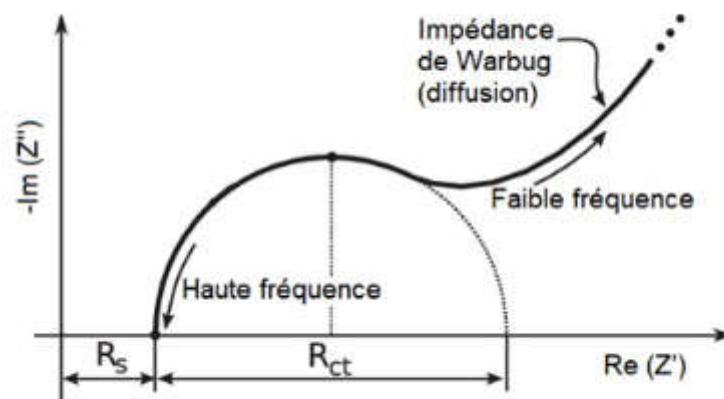
Dans le cas d'une réaction redox simple sans effets du transfert de masse, un modèle comme celui de la Figure 16a peut être utilisé. Celui-ci comporte une résistance associée à la solution ( $R_s$ ) en série avec une capacitance de double couche électrochimique ( $C_{dl}$ ) et une résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ). La capacitance est en parallèle avec la résistance de transfert de charge. Ce modèle est considéré comme un point de départ pour l'élaboration de modèles plus complexes; il décrit le comportement électrique d'une électrode non bloquante dans une solution en présence de processus faradiques. Une électrode est considérée comme bloquante ou idéalement polarisée lorsqu'il n'y a pas de transfert de charge entre elle et la solution. Dans le cas de la présence d'un transfert de charge, on parle d'électrode non bloquante [14].

Un autre modèle de base utilisé en impédance est le modèle de Randles (Figure II.11b). Dans ces types de systèmes, le terme  $Z_w$  est ajouté au modèle afin de représenter le transfert de masse. Cet élément électrique est appelé impédance de Warburg et caractérise l'impédance au transfert de masse à travers un milieu liquide ou solide. Il est placé en parallèle de la capacitance de double couche et en série de la résistance de transfert de charge. Dans ce modèle, la capacitance ( $C_{dl}$ ) est remplacée par un élément à phase constante (CPE) pour tenir compte de la non-homogénéité de la surface des électrodes.



**Figure II.11** : Modèle de circuit équivalent d'une électrode non bloquante (a) en présence de transfert de charge et (b) en présence de transfert de charge et de masse.

Le diagramme de Nyquist du modèle de Randles dans le cas d'une diffusion linéaire semi-infinie est représenté à la (Figure II.12). Celui peut être divisé en deux zones distinctes, soit celle du transfert de charge à haute fréquence ( $R_s$  et le couplage  $R_{ct}$ - $CPE_{dl}$ ) et celle du transfert de masse à faible fréquence ( $Z_w$ ). À partir des circuits équivalents des Figure 16ab, il est possible de développer des modèles plus complexes.

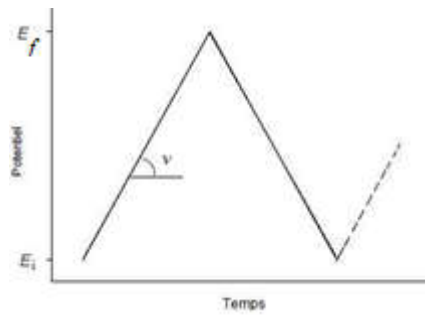


**Figure II.12** : Diagramme de Nyquist d'une électrode non bloquante en présence de transfert de masse et de charge.

## II.4. voltampérométrie cyclique

### II.4.1. Principe

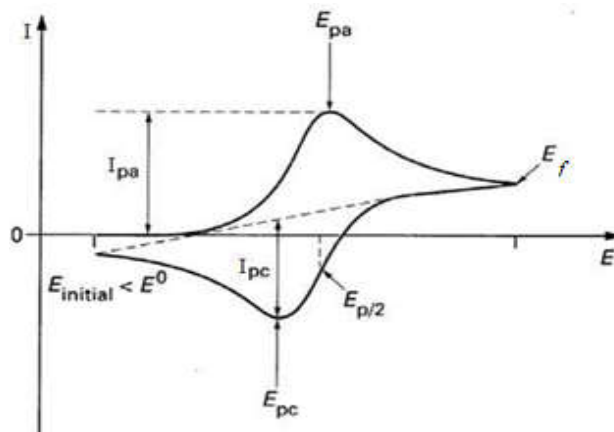
La voltampérométrie cyclique consiste à appliquer un balayage de potentiel de  $E_i$  à  $E_f$  suivi d'un balayage retour vers le potentiel initial  $E_i$  à vitesse  $v$  constante afin de décrire un cycle de potentiel ( $E_f$  est le potentiel d'inversion). C'est un balayage triangulaire du potentiel en fonction du temps qui est caractérisée par la vitesse de balayage  $v = dE/dt$  (Figure II.13)



**Figure II.13 :** Programmation du potentiel au cours du temps en voltampérométrie cyclique.

Cette technique consiste à mesurer le courant d'une électrode de travail en fonction d'une différence de potentiel variable imposée entre cette électrode et une électrode de référence. Ce potentiel varie de façon linéaire entre deux valeurs limites  $E_i$  (potentiel initial) et  $E_f$  (potentiel final), choisies par l'expérimentateur. Avec une vitesse de balayage  $v$ , nous avons dans le cas de l'oxydation,  $E(t) = E_i + vt$  (balayage aller) et  $E(t) = E_i - vt$  (balayage retour) ; le potentiel étant balayé dans le sens inverse pour la réduction [15].

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (en courant) à l'excitation (en potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la (Figure II.14).



**Figure II.14 :** Voltampérogramme cyclique entre  $E_i$  et  $E_f$  d'un système rapide.

Avec :

$I_{pa}$  : courant de pic anodique

$I_{pc}$  : courant de pic cathodique

$E_{pa}$  : potentiel de pic d'oxydation anodique

$E_{pc}$  : potentiel de pic de réduction cathodique

$E_{p/2}$  : Le potentiel à mi-hauteur du pic cathodique

**II.4.2.Mécanisme de la méthode**

Si l'on considère une espèce Red présente en solution au départ, le pic de courant obtenu au balayage aller traduit l'oxydation de Red en Ox avec  $I > 0$ , c'est le courant anodique ( $I_{pa}$ ). Quant au balayage retour, il traduit la réduction de l'espèce Ox en Red avec  $I < 0$ , c'est le courant cathodique ( $I_{pc}$ ).

Au départ, seule l'espèce Red est en solution, le potentiel initial est choisi pour qu'aucune conversion électrochimique n'ait lieu. Lorsque le potentiel augmente, l'équation de Nernst impose l'augmentation de la concentration en espèce Ox et on observe donc une augmentation du courant anodique au fur et à mesure que la conversion Red  $\rightarrow$  Ox se fait. Le courant augmente jusqu'à ce que le potentiel devienne suffisamment positif pour que la concentration en Red soit négligeable à la surface de l'électrode. A ce moment, l'intensité diminue car la concentration en Red est uniquement maintenue par la diffusion depuis la solution.

L'observation d'un maximum trouve son origine dans l'établissement d'une couche de diffusion pénétrant ensuite dans le volume de la solution. En effet, arrivée à une valeur de potentiel  $E_p$ , pour laquelle le transfert de masse est maximal, l'intensité du courant évolue selon  $t_{1/2}$  car le transfert de masse ne parvient plus à compenser la consommation de substance électroactive à la surface de l'électrode. Cette méthode permet d'observer des phénomènes électrochimiques transitoires.

Toutefois, la forme générale des voltampérogrammes peut être discutée afin d'en extraire les processus électrochimiques mis en jeu durant le balayage en potentiel. En effet, lors du balayage aller ( $E_i < E(t) < E_f$ ), des réactions électrochimiques vont se produire. Elles vont développer des courants faradiques qui seront symbolisés par l'apparition de pics en courant sur le voltampérogramme. On va ainsi former une certaine quantité de produit au voisinage de l'électrode. Lors du balayage retour ( $E_f < E(t) < E_i$ ), il va y avoir inversion du sens des réactions électrochimiques. Ainsi, il est possible de reformer le réactif initial si celui-ci n'a pas subi de réactions chimiques irréversibles couplées au processus électrochimique.

Cela va s'exprimer par l'apparition ou non de pics durant l'inversion du sens de balayage. On peut ainsi identifier les processus mis en jeu. Par ailleurs, le contrôle de la vitesse de balayage en potentiel nous permet de caractériser la cinétique du système. En effet, si le système est lent, aucun pic n'apparaîtra pour des balayages plus rapides que sa cinétique. Par contre, dans un système rapide composé d'étapes successives, celles-ci pourront être séparées par un balayage plus rapide que leur cinétique.

L'allure et la forme du voltampérogramme cyclique dépendent, donc, de la nature et de la rapidité du système électrochimique considéré. Dans le cas d'un système rapide Ox/Red, la loi simplifiée de Nernst suffit à expliquer les différents phénomènes. Dans le cas d'un système lent, au lieu de la relation de Nernst, pour prendre en compte les vitesses réactionnelles à la surface des électrodes, on utilise la relation de Butler-Volmer [16].

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [17] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents [18].

Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [19].

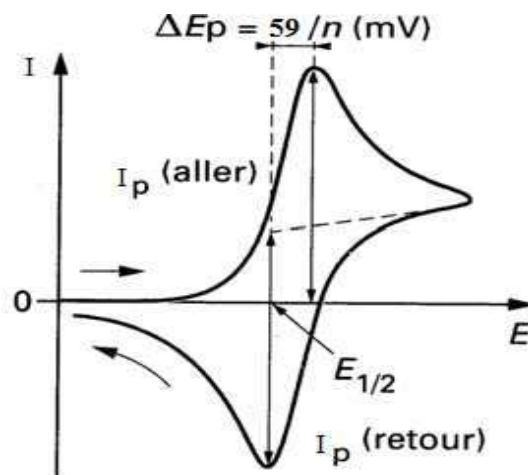
Il existe, donc, des critères permettant de différencier ces différents systèmes en voltampérométrie cyclique [20].

### II.4.3. Critères des processus réversible, irréversible et quasi-réversible.

#### II.4.3.1. Cas d'un système rapide (réversible)

Un système rapide est défini comme étant un système dans lequel le processus de transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives est beaucoup plus rapide que le processus de transport des espèces du sein de la solution vers la surface de l'électrode.

La (Figure II.15) présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu.



**Figure II.15 :** Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide.

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n$  (mV à 25 °C), indépendant de  $v$  ; ( $n$  est le nombre d'électrons échangés) ;  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  sont indépendants de la vitesse de balayage  $v$  ;

$E_p - E_{p/2} = 59/n$  (mV à 25 °C) ;

$I_{pa}/I_{pc} = 1$  ;

$I_p$  varie en  $v^{1/2}$  ;

La relation de Randles-Sevcik s'exprime pour un système réversible par :

$$I_p = (2,69 \times 10^5) a^{1/2} n^{3/2} S D^{1/2} v^{1/2} C.$$

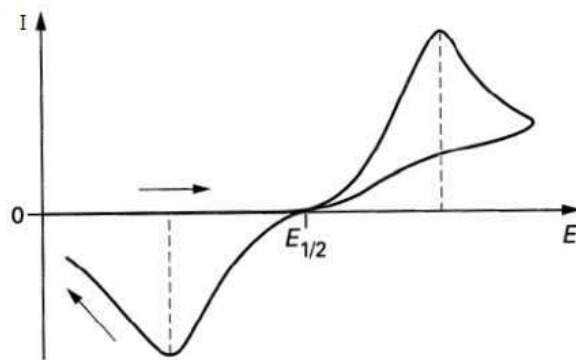
Avec :

**C** : concentration de l'espèce électroactive en solution (mol.cm<sup>3</sup>)

**A** : surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>) ; **D** : coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) et **v** : V.s<sup>-1</sup>

**II.4.3.2. Cas d'un système lent (irréversible)**

Lorsque la vitesse de transfert de charge devient plus faible comparée à la vitesse de transfert de matière, le système est dit irréversible. Le courant reste proportionnel à la concentration et à la racine carrée de la vitesse de balayage, mais il est plus faible en raison de la teneur de la cinétique du transfert électronique. Cette cinétique est exprimée par le coefficient de transfert ( $\alpha$ ) et apparaît dans l'équation régissant l'intensité du pic  $I_p$ . La (Figure II.16) présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu



**Figure II.16 :** Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent.

$E_{pa}$  et  $E_{pc}$  sont fonction de  $v$  ;

$E_p = f(\lg v)$  est une droite de pente  $0,03/\alpha n$  (en V) ;  $\Delta E_p$  augmente avec la vitesse de balayage;

$I_p$  varie en  $v^{1/2}$

$E_p - E_{p1/2} = 48/\alpha n$  (mV à 25 °C)

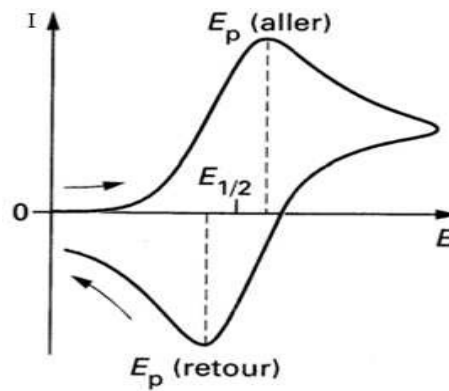
$I_{pa}/I_{pc} \neq 1$  (ou pas de pic retour)

$I_p = (2,99 \times 10^5) \alpha^{1/2} n^{3/2} SD^{1/2} v^{1/2} C$ .

$\alpha$  : coefficient de transfert de charge (sans unité) ; les autres grandeurs conservent leur unité.

**II.4.3.3. Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible)**

L'étude de ce type de système a été réalisée par H. Matsuda et Y. Ayabe [21] qui ont qualifié de quasi-réversibles les réactions correspondant à un transfert de charge lent et pour lequel, cependant, la réaction inverse doit être prise en considération. Pour une telle réaction, l'intensité du courant n'est plus strictement linéaire vis-à-vis de la racine carrée de la vitesse de balayage. La (Figure II.17) présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu



**Figure II.17 :** Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide.

$I_p$  augmente avec  $v$ , mais n'est pas proportionnel à  $v^{1/2}$

$E_{pc}$  se déplace vers les valeurs négatives lorsque  $v$  augmente

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$  est supérieur à  $59/n$  (mV) et augmente avec  $v$ .

$I_p$  conserve la même expression que dans le processus irréversible [22].

Dans la pratique, selon la vitesse de balayage du potentiel, un système donné peut apparaître réversible, quasi-réversible ou totalement irréversible.

#### II.4.4. Transfert et transport de matière

Que ce soit dans la matière solide ou la matière liquide, il est nécessaire pour étudier le transport et le transfert de matière de considérer les 3 modes suivants :

**La diffusion :** c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode

**La migration :** c'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode ;

**La convection :** c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : agitation de la solution).

#### II.4.5. Composants des techniques voltampérométriques

En général, on utilise des solutions contenant outre les espèces électroactives, un sel d'électrolyte support totalement dissocié permettant de saturer la solution afin de ce placer en régime de diffusion pure. Dans ces conditions le tracé d'un voltampérogramme est de quelques millisecondes à quelques minutes. Afin d'éliminer, quand il est nécessaire, l'oxygène dissous, le mode opératoire généralement utilisé est de faire barboter un gaz inerte pendant quelques minutes [23].

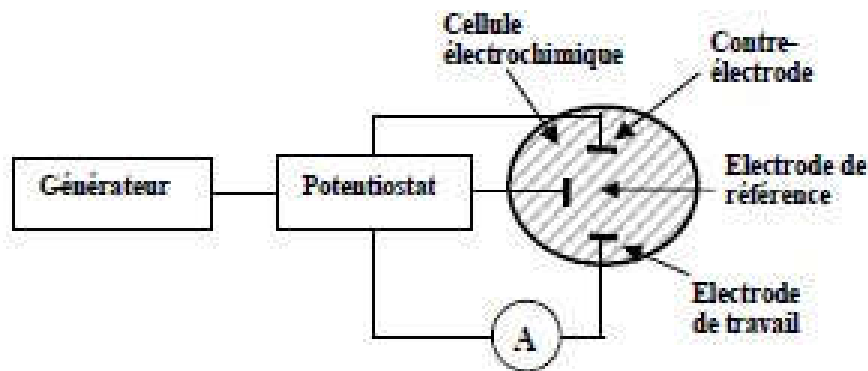
La (Figure II.18) donne le schéma de base d'un montage expérimentale couramment utilisé dans toutes expériences électrochimiques. Les unités de base d'un tel montage (analyseur voltampérométrique) sont :

Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont:

Une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu, ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.

Une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique.

Un circuit électronique extérieur (potentiostat), au quel sont reliées les trois électrodes, permet l'application précise des fonctions potentielles et la mesure du courant résultant.



**Figure II.18 :** Schéma du dispositif expérimental pour les mesures à potentiel contrôlé.

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques notions sur l'électrochimie afin de mieux comprendre les phénomènes que nous allons étudier dans ce travail. Par la suite, nous avons détaillé le principe physique des différentes techniques expérimentales qui seront exploitées pour l'étude du capteur électrochimique développé dans ce travail. Les résultats obtenus et leurs discussions feront l'objet des chapitres suivants.

- [1] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, Dealloyed Pt-Cu Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes 112 (7) (2008) 2770–2778.].
- [2] H. Helmholtz. Studien uber elektrische grenzschichten. Ann. Phys., 243 :337–382, 1879.
- [3] M. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. J. Phys. Theor. Appl., 9 :457–468, 1910.
- [4] D. L. Chapman. Contribution to the theory of electrocapillarity. Philos. Mag., 25 :508–516, 1913.
- [5] O. Stern. The theory of the electrolytic double shift. Z. Elektrochem. Angew. P., 30 :508–516, 1924.
- [6] R. J. Hunter (1981), "Zeta potential in colloid science: principles and applications", Colloid science A series of monographs (Ed.), (New York)].
- [7] D. C. Grahame. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. J. Chem. Phys., 16 :1117–1123, 1948.
- [8] D. C. Grahame. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. Chem. Reviews, 41 :441–501, 1947.
- [9] A. Adamson (1967), "Physical chemistry of surfaces", (New-York, London, Sydney, John Wiley and Sons).
- [10] N de los Santos Álvarez, R Miranda-Castro, M. Jesús Lobo-Castañón. Impedimetric aptasensor for determination of the antibiotic neomycin B. Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis. 2020, Pages 109-118.
- [11] JORCIN J.-B., ORAZEM M.E., PEBERE N., TRIBOLLET B., CPE analysis by Local Impedance Analysis. Electrochimica Acta, 2006, vol. 51, pp. 1473-1479.
- [12] H. Fricke. Theory of electrolytic polarization. Philos. Mag., 14, 318, 1932.
- [13] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach et J.H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. J. Electroanal. Chem., 176, 275–295, 1984.
- [14] C. Zhan, T. Wu, J. Lu, K. Amine, Dissolution, migration, and deposition of transition metal ions in Li-ion batteries exemplified by Mn-based cathodes—a critical review, Energy Environ. Sci. 11 (2018) p. 243. doi:10.1039/c7ee03122j
- [15] K. Grosser, Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanisms, VCH Publishers (1993)
- [16] W.H. Reinmuth, Nernst-controlled currents in hanging-drop polarography. J. Am. Chem. Soc., 79, 6358 (1957).
- [17] T. Yamada, T. Osa and T. Matsue, Electrocatalytic hydrogenation on nickel microparticle electrodes. Chem. Lett. 1611 (1987).

[18] J.Y. Lee and T.C. Tan, Cyclic voltammetry of electrodeposition of metal on electrosynthesized polypyrrole film. *J. Electrochem. Soc.*, 137 1402 (1990).

[19] L. M. Abrantes et J. P. Corriera, Poly (3-methylthiophene) incorporating electrolessly deposited Ni-P particles. *J. Surf. Coat. Tech.*, 107 142 (1998).

[20] R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 37(11), 1351 (1965-F. Bedioui, Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale, technique de l'ingénieur, réf : P2126.

[21] H.Matsuda, Y.Ayabe, Zur Theorie der Randles-Sevčikschen Kathodenstrahl-Polarographie. *Zeit-Elektrochem.* 59, 494 (1955).

[22] J.Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd Edition, Wiley-VCH (2000).

[23] R.E. White, J.O.M. Bokris, B.E. Conway, E. Yeager, *Comprehensive treatise of electrochemistry*, Plenum Press, Vol 8, (1984).

## ***Chapitre III***

### ***Matériels et méthodes***

### **III.1. Introduction**

L'objectif de ce chapitre est de présenter, dans une première partie, l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant l'étude et la caractérisation du capteur développé au cours cette thèse.

Dans une deuxième partie, nous présenterons le protocole de fabrication de la couche sensible (membrane polymérique) ainsi que la mise en œuvre pour le développement du capteur.

### **III.2. Dispositif électrochimique expérimental**

Les expériences électrochimiques (l'impédance électrochimique et la voltamétrie cyclique) sont basées sur le montage expérimental de la (Figure III.1). Ce dernier est composé d'un potentiostat, une cellule électrochimique, et d'un ordinateur pour le pilotage des appareils ce dernier permet l'acquisition et le traitement des données. La cellule électrochimique est constituée de trois électrodes :

- Une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.
- Une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
- Une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de boucler le circuit électrique dans la cellule électrochimique.

#### **III.2.1. Appareil de mesure électrochimique**

Toutes les mesures électrochimiques réalisées au cours de ce travail ont été réalisées avec un EC-Lab SP-300 pilotant un système à trois électrodes classiques à l'intérieur d'une cage Faradique à la température ambiante, la cellule électrochimique se compose de: une électrode de carbone vitreux modifiée qui a été utilisée en tant qu'électrode de travail, une électrode de platine comme contre-électrode et une électrode Ag/AgCl comme étant l'électrode de référence.

Les diagrammes d'impédance sont traités à l'aide du logiciel Zview qui permet la construction de circuits électriques équivalents et l'ajustement des spectres à l'aide de ces circuits [1,2].



**Figure III.1** : Appareillages de mesures électrochimiques.

### III.2.2. Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimique en verre, de volume 5 ml, à trois électrodes (Figure III.2). La géométrie de cette cellule permet une disposition bien déterminée des trois électrodes. Il est important en effet, afin d'assurer une densité de courant homogène à l'électrode de travail et de minimiser le phénomène de la chute ohmique, de maintenir aussi proche que possible l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.



**Figure III.2** : Image de la cellule électrochimique.

### III.2.3. Choix de l'électrolyte

Les mesures électrochimiques sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte suffisamment concentré, non électro-actif donc « indifférent » vis-à-vis des réactions aux électrodes. Son emploi permet de rendre la solution plus conductrice et de minimiser le courant de migration. Les ions de cette substance additionnelle interviennent principalement pour assurer le transport du courant électrique au sein de la solution électrolytique, sans nécessiter d'un fort champ électrique donc avec une chute ohmique de tension minimale.

L'électrolyte choisi pour réaliser toute les mesures électrochimiques est une solution tampon d'acétate 0.1 M préparé à partir d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{-COONa}$ ) et d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ) à pH 4,5.

#### **III.2.4. L'agitation de la solution**

Elle est effectuée grâce à un barreau magnétique qui tourne à vitesse constante son rôle est la réhomogénéisation du liquide appauvri de ligand.

### **III.3. Les techniques de caractérisation électrochimique**

#### **III.3.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)**

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est fréquemment utilisée pour caractériser les propriétés électriques d'une couche de biomolécules liée à un support métallique, elle permet aussi de rendre compte du comportement de l'interface liquide/solide modifiée, qui joue un rôle prépondérant sur les performances du capteur [3-10].

Ces mesures sont faites dans des gammes des fréquences allant de 100 mHz à 100 kHz, un potentiel de 1,2 V, 8 points par décade et 10 mV d'amplitude du signal d'excitation. Le milieu de test est une solution tampon d'acétate de 0,1 M à pH = 4,5. Toutes les mesures expérimentales sont réalisées dans une cage de faradique pour éviter les charges photo-induites dans le conducteur. Le dispositif des mesures électrochimiques est donné sur la (Figure III.1). Ces mesures ont été obtenues en représentant la partie imaginaire de l'impédance complexe en fonction de la partie réelle de l'impédance ( $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ ) appelée Nyquist Z.

#### **III.3.2. La voltamétrie cyclique (VC)**

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique qui a servi à caractériser la couche membranaire déposée sur l'électrode de carbone vitreux et à vérifier leur intégrité.

Cette technique nous a permis également d'obtenir des informations sur la capacité des ions dans la solution à traverser la couche et atteindre le substrat sur lequel est immobilisée la membrane polymérique.

Cette technique consiste à soumettre l'électrode de travail à une rampe de potentiel (balayage triangulaire) et à mesurer le courant résultant. Le potentiel appliqué varie entre deux valeurs

E1 (-100mV) et E2 (+100mV) avec une vitesse de balayage 80 mV/s dans une solution de 0,1M de KCl en présence du couple redox  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ .

### III.4. Méthodes et conditions expérimentales

#### III.4.1. Réactifs

L'ensemble des réactifs et des produits chimiques utilisés proviennent de chez Sigma Aldrich et utilisé sans autre purification. Solutions mères de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dilués selon les besoins. Dioctyl sebacate (DOS), Polyvinyl chloride (PVC), Tetrahydrofurane (THF), 6-Furfurylamino purine, potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate (KTpClPB), ferricyanure de potassium  $\text{K}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , ferrocyanure de potassium  $\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , KCl.

L'électrolyte support est une solution tampon d'acétate 0,1 M (pH 4,5). Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée et toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante sans éliminer l'oxygène.

#### III.4.2. Le ligand

La kinétine est un composé synthétique de type cytokinine qui régule la croissance cellulaire des plantes. On lui a donné le nom de kinétine en raison de sa capacité à induire la division cellulaire.

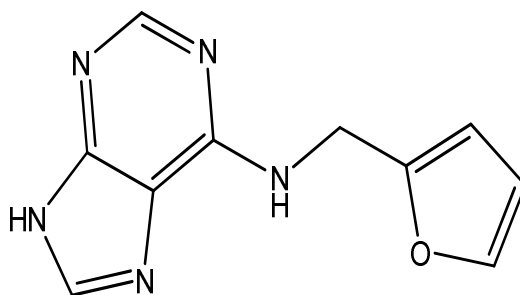
Elle a été la première cytokinine découverte dans les années 1950 par F. Skoog, C. Miller et leurs collègues [11-15], sa formule brute :  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$  (Figure III.3), légèrement soluble dans l'eau, l'éthanol, le méthanol, et dans les solutions aqueuses diluées d'acide chlorhydrique ou de soude.

Bien que la kinétine est utilisée dans les cultures tissulaires pour produire de nouvelles plantes [16]. Il a été démontré que la kinétine existe naturellement dans l'ADN d'organismes vivants, y compris les humains.

Plusieurs études ont démontrés que la kinétine possède un puissant effet anti-âge sur les fibroblastes de la peau humaine [17-20], ce qui a conduit à une application commerciale de la kinétine dans les cosmétiques [21].

Récemment, des complexes impliquant la kinétine et ses dérivés avec Cu (II) et Zn (II) ont été étudiés [22,23].

Ces études confirment que la kinétine peut former des complexes stables avec des ions de métaux de transition ceci à travers les deux atomes donneurs du ligand : via les atomes O du cycle furane et l'atome N du cycle purine.



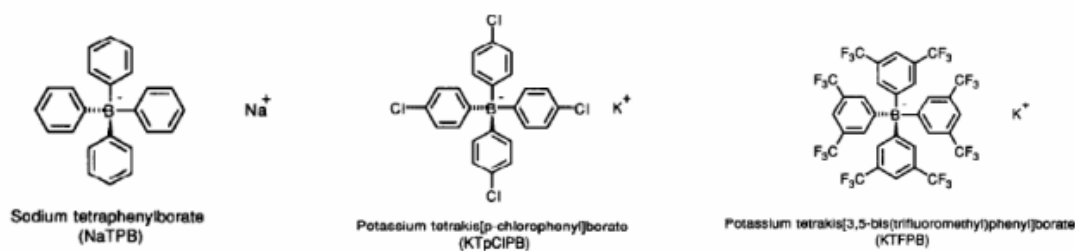
**Figure III.3** : Structure de la 6-furfurylamino purine (kinétine).

### III.4.3. L'additif ionique

L'utilisation des additifs ioniques lipophiles dans les membranes sélectifs présente bien des avantages. Car l'aptitude d'une membrane à être perméable à certains ions et imperméable à d'autres, est un facteur primordial. Pour garantir une insensibilité envers les contre ions, et pour empêcher leur migration dans la phase organique (membrane), des sites ioniques négatifs sont incorporés au sein de la membrane, réduisant ainsi cette sensibilité anionique (cas des membranes pour la détection de cations).

En plus de diminuer l'interférence anionique, ils diminuent la résistance électrique de la membrane, engendrant des temps de réponse plus rapides. La sensibilité est également influencée par la concentration de ces sites dans la membrane, parce qu'ils déterminent la concentration des cations (de charge opposée) échangeables dans la membrane, [24].

Le rapport molaire entre ces sites anioniques et les ionophores a un impact sur la sélectivité. En ajustant ce ratio de telle sorte que les ionophores soient en excès par rapport à l'ion primaire libre (complexation quasi-totale) et en déficit par rapport aux ions interférents, la sélectivité est optimale. La quantité de ces sels doit donc être précisément ajustée par rapport à la quantité de ionophores afin d'aboutir à des performances acceptables. Pour la détection de cations monovalents, le ratio molaire des sites anioniques/ionophores est de un pour deux. Ces sites lipophiles anioniques sont introduits par l'ajout de sels tétraphényl borate. Les plus utilisés sont : potassium tetrakis(p chlorophenyl) borate (KTPCIPB), sodium tetrakis-[3,5 bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-methoxy-2-propyl)phenyl] borate (NaHFPB), sodium tetraphenyl borate (NaTPB), tetrakis(4-fluorophenyl)borate (cesibor), tetrakis[3,5 bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (TFPB). Leur charge négative étant entourée d'une enveloppe, ils ne peuvent pas former de paires d'ions spécifiques, et c'est une des raisons pour laquelle ce sont des additifs de choix (Figure III.4).



**Figure III.4** : Différents types de sels tétraphénylborate. [25]

Malheureusement la stabilité chimique des additifs est limitée en présence d'acides, d'oxydants et de lumière. Leur décomposition est due à une attaque d'un ion hydronium  $H_3O^+$  sur les groupes phényles. Néanmoins grâce à leur lipophilicité et stabilité chimique, le KTPCIPB et NaHFPB sont les meilleurs additifs anioniques disponibles [26]. Ce qui nous a ramenés à choisir le KTPCIPB pour ce travail.

#### III.4.4. Le plastifiant

Les plastifiants représentent une catégorie de substances organiques qui peuvent être ajoutées aux polymères afin d'améliorer certaines de leurs caractéristiques comme l'élasticité et les propriétés mécaniques. Les plastifiants sont très importants pour la conception de la membrane polymère sélective pour les capteurs électrochimiques. Son rôle est de fixer la constante diélectrique de la membrane et améliorer la sélectivité de ces dispositifs.

Les membranes composées d'une matrice basée sur un polymère à forte température de transition vitreuse (ex. PVC) nécessitent l'ajout de plastifiant. Ce solvant abaisse la température de transition vitreuse en remplaçant certaines liaisons polymère-polymère par des liaisons polymère-solvant, et rend la membrane plus souple et plus visqueuse.

Les membranes PVC sont habituellement composées de 66% de plastifiant. C'est la quantité optimale nécessaire pour obtenir des membranes aux propriétés physiques et mécaniques satisfaisantes et assurer la mobilité de ses constituants. Réduire ce rapport revient à concevoir des membranes possédant une meilleure adhérence, mais dont la résistivité est plus élevée [27].

La résistivité d'une membrane est également fortement dépendante de la polarité du plastifiant, et impacte la mobilité des espèces qui la constituent. Il existe de nombreux plastifiants, cependant, afin d'obtenir une phase organique homogène, ils se doivent d'être compatibles avec le polymère utilisé. Ainsi, les plastifiants les plus utilisés peuvent être de nature polaire, comme le 2-nitrophenyl octyl ether (n-POE), ou de nature apolaire, comme le

Diocetyl sebacate (DOS). La constante diélectrique du plastifiant joue un rôle important sur la sélectivité ( $\epsilon_{\text{DOS}} = 3,9$  et  $\epsilon_{\text{NPOE}} = 23,9$ ) [28].

C'est pourquoi l'utilisation de Diocetyl sebacate (DOS) est avantageuse pour des applications liées au capteur électrochimique. Leur principal avantage réside dans leur faible constante diélectrique.

#### **III.4.5. Le transducteur**

Les électrodes de carbone possèdent de nombreux avantages ; elles sont relativement bon marché comparées aux électrodes métalliques d'or ou de platine massifs, tout en possédant un domaine d'électroactivité assez large et un faible courant résiduel. Elles sont également inertes chimiquement et ne sont pas soumises aux phénomènes d'oxydation que peuvent subir certains métaux tels que l'argent par exemple. De plus, le carbone massif ne présente pas de risque élevé de pollution ou de toxicité comparé au mercure ou au bismuth. Enfin, les surfaces de carbone sont facilement fonctionnalisables [29,30].

Le carbone se présente sous des formes très variées : graphite, carbone vitreux, nanotubes de carbone et différents procédés peuvent être mis en œuvre pour élaborer les électrodes (électrodes à pâte de carbone, électrodes sérigraphiées, etc.). Dans cette partie nous allons nous limiter à la présentation de l'électrode a carbone vitreux utilisée dans ce travail.

##### **Carbone vitreux**

Cette forme utilisée dans ce travail comme une électrode de travail. Elle est dite non-graphitane et combine des propriétés vitreuses et céramiques à celles du graphite conduisant à une résistance aux hautes températures, une bonne conductivité électrique, une inertie chimique ainsi qu'une très faible porosité (qui assure son imperméabilité aux gaz et aux liquides).

Le carbone vitreux est utilisé sous forme massive depuis 1972 comme matériau d'électrode pour des applications électroanalytiques. Ce type d'électrodes possède l'avantage d'être simple d'utilisation. Un traitement par polissage est généralement requis afin d'améliorer ses performances [31].

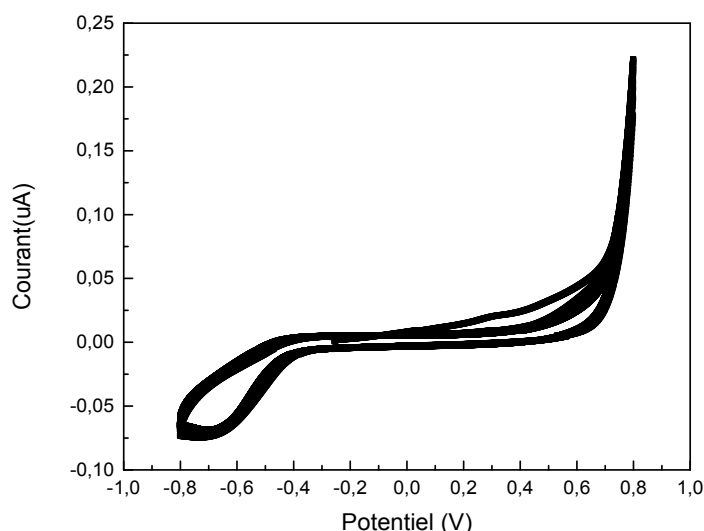
Dans le domaine de la détection des éléments en traces, le carbone vitreux nu (non fonctionnalisé) est très utilisé comme surface active d'électrodes tournantes, pour des analyses en systèmes dynamiques à écoulement (flow analysis).

Enfin, le carbone vitreux est aussi un très bon substrat pour l'électrodépôt de films d'or, de platine ou de bismuth.

### III.4.6. Nettoyage de l'électrode de carbone vitreux

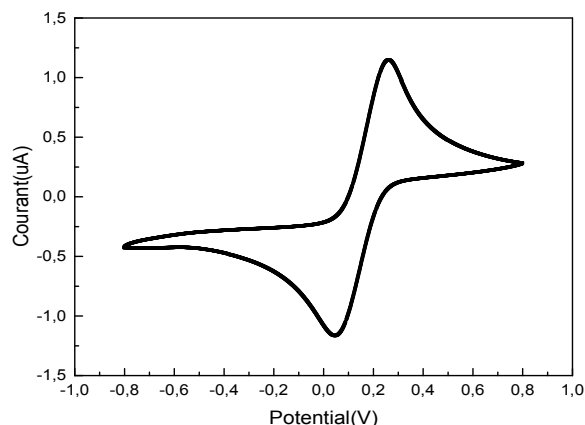
Il est nécessaire que l'électrode soit nettoyée avant chaque analyse avant la manipulation, afin d'améliorer l'adhérence de la membrane à la surface de l'électrode et d'obtenir une surface propre et hydrophile. L'électrode est traitée par sonication pendant 10 min dans l'acétone, suivie d'un rinçage à l'eau distillée et séchée sous flux d'air.

La deuxième étape de nettoyage est la plus importante où l'électrode de carbone vitreux est nettoyée en utilisant le mélange "piranha". Cette solution est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré (96%)  $H_2SO_4$ , et de 1/3 d'eau oxygénée,  $H_2O_2$ . L'échantillon est laissé 1 minute dans la solution. Après ce traitement, l'électrode est rincée à l'eau distillée et séchée, puis vingt cycles CV sont appliqués à l'électrode de carbone vitreux dans une solution de 0,1 M NaOH dans une plage de potentiel allant de - 0,8 à 0,8 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s jusqu'à l'obtention d'un voltamogramme stable (Figure III.5). L'électrode nettoyée est séchée à température ambiante.



**Figure III.5 :** Voltamogramme relatif à 20 cycles d'une électrode de carbone vitreux dans une solution de 0,1 M NaOH à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La (Figure III.6) présente le voltamogramme obtenu sur l'électrode de carbone vitreux après le nettoyage par voie électrochimique. En effet on peut vérifier l'état de la surface après chaque nettoyage, en comparant son voltamogramme avec celui de l'état initial.



**Figure III.6 :** Voltamétrie cyclique d'une électrode de carbone vitreux nue après nettoyage. Mesures effectuées dans 5mM de  $K_3 [Fe(CN)_6]/K_4 [Fe(CN)_6]$  dans 0.1M KCl;  $v=80\text{mv/s}$ .

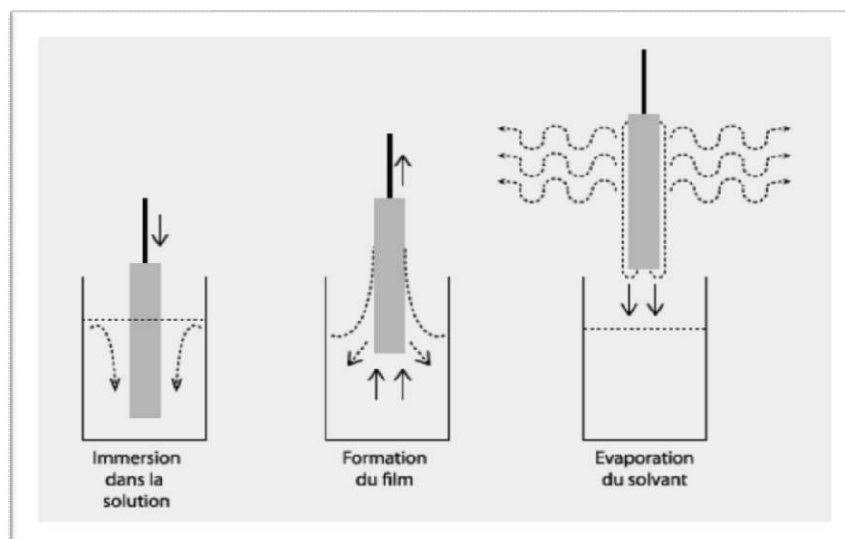
### III.5. Élaboration d'un capteur à base de 6-Furfurylaminopurine

L'objectif est de réaliser l'immobilisation d'une membrane polymérique sensible par trempage sur une électrode de carbone vitreux. L'immobilisation de la membrane polymérique à base de 6-Furfurylaminopurine constitue la première étape dans la réalisation du capteur. La technique d'impédance électrochimique sera employée dans le but de détecter les métaux lourds.

#### III.5.1. Membranes à base de 6-Furfurylaminopurine

Le protocole de fabrication de la membrane polymérique a été mis au point à partir des travaux effectués sur les capteurs électrochimiques [32-34]. La membrane a été préparée comme étant un mélange qui contient des proportions en masse: 6 mg de (6-furfurylaminopurine), 32 mg de (PVC), 4 mg d'additif (KTpClPB) et 58 mg de plastifiant (DOS), le mélange a été dissout dans  $7\text{ cm}^3$  de tétrahydrofurane (THF). En suite le mélange est agité et chauffé à une température de  $80^{\circ}\text{C}$  durant 2 à 3 minutes afin d'assurer l'évaporation du solvant et une meilleure viscosité du mélange. L'électrode de travail déjà nettoyée a été trempée dans le mélange de la membrane polymérique.

Enfin, la dernière étape consiste à laisser sécher l'électrode modifiée à l'air libre pendant 15 h avant de l'utiliser pour les mesures.



**Figure III.7 :** Membrane polymérique [6 mg de 6-furfurylaminopurine, 32 mg de PVC, 4 mg d'additif (KTPCIPB) et 58 mg de plastifiant (DOS) dans 7 cm<sup>3</sup> de tétrahydrofurane (THF)].

### III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail et le protocole de fabrication du capteur électrochimique.

Dans le chapitre suivant, ces différents dispositifs seront utilisés pour l'optimisation et la validation de capteur étudié.

- [1] Hafaid Imen, “Etudes physico-chimiques de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales “; Thèse de l’université de Claude Bernard Lyon I, 2009.
- [2] Saloua HELALI, Conception et réalisation de matériaux biofonctionnels pour des dispositifs capteurs impedimétriques; Thèse de l’université de CO-TUTELLE, 2005.
- [3] Nadir Meini, Rochdi Kherrat, and N. Jaffrezic-Renault, Effect of Nature of Polymeric Matrix on the Impedimetric Detection of Cobalt with a Calix[6]arene Based Membrane/Gold Electrode, *SENSOR LETTERS* Vol. 9, 2127–2129, 2011.
- [4] K. Morakchi, A. Hamel, A. Zazoua et R. Kherrat, Caractérisation par spectroscopie d’impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 11 N°3 357 – 362, 2008.
- [5] S. Zougar, K. Morakchi, A. Zazoua, S. Saad, R. Kherrat, N. Jaffrezic-Renault, Characterization of ammonium ion-Sensitive membranes in solution with electrochemical impedance spectroscopy, *Materials Sciences and Engineering C* 28, 1020-1023, 2008.
- [6] A. Zazoua, R. Kherrat, M. H. Samar, A. Errachid, N. Jaffrezic-Renault, F. Bessueille, D. Léonard. Characterization of TBP containing polysiloxane membrane/insulator/semiconductor structures for hexavalent chromium detection, *Materials Sciences and Engineering C* 28, 1014-1019, 2008.
- [7] N. Zabat, M. Abbessi, R. Kherrat, N. Jaffrezic-Renault, S. Zougar, A. Grid, Elaboration of an impedancemetric sensor for cobalt detection by polymeric membrane incorporating a heteropolyanion of Dawson type, *Materials Sciences and Engineering C* 28, 1006-1009, 2008.
- [8] S. Zougar, O. Bechiri, S. Baali, R. Kherrat, M. Abbessi, N. Jaffrezic-Renault, N. Fertikh, Development of an Impedimetric Sensor Based on Heteropolyanions with Additional Nafion Membrane, *SENSOR LETTERS*, Vol. 9, 2287–2290, 2011.
- [9] S. Baali, S. Zougar, R. Kherrat, Z. Djeghaba, F. Benamia, N. Jaffrezic-Renault, Electrochemical characterization of enzymatic impedimetric biosensor destined to detect organochlorine pesticide: the diclofop-methyl. *Sensors & Transducers*, Vol. 149, Issue 2, pp. 135-142, February 2013.
- [10] N. Meini, C. Farre, C. Chaix, R. Kherrat, S. Dzyadevych, N. Jaffrezic-Renault, a sensitive and selective thrombin impedimetric aptasensor based on tailored aptamers obtained by solid-phase synthesis, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2012.
- [11] C.O. Miller, F. Skoog, M.H. Von Saltza, F.M. Strong, KINETIN, A CELL DIVISION FACTOR FROM DEOXYRIBONUCLEIC ACID1. *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 1392.
- [12] A.N. Binns, Cytokinin accumulation and action: biochemical, genetic, and molecular approaches. *Annual Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 45 (1994) 173.
- [13] J. Barciszewski, G.E. Siboska, B.O. Pedersen, B.F.C. Clark, S.I.S. Rattan, Evidence for the presence of kinetin in DNA and cell extracts. *FEBS Lett.* 393 (1996) 197.

- [14] N. Raman, S. Elumalai, Ind. Presence of cytokinin in the root nodules of *Casuarina equisetifolia*. *J. Exp. Biol.* 34 (1996) 577.
- [15] J. Barciszewski, M. Mielcarek, M. Stobiecki, G. Siboska, B.F.C. Clark, Identification of 6-furfuryladenine (kinetin) in human urine. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 279 (2000) 69.
- [16] P.J. Davies, *The Plant Hormones: Their Nature, Occurrence, and Functions*. Springer, Dordrecht, 2010.
- [17] S.I.S. Rattan, B.F.C. Clark, Kinetin delays the onset of aging characteristics in human fibroblasts. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 201 (1994) 665.
- [18] S.P. Sharma, P. Kaur, S.I.S. Rattan, Plant growth hormone kinetin delays aging, prolongs the lifespan, and slows down development of the fruitfly *Zaprionus paravittiger*. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 216 (1995) 1067.
- [19] Mehrzad J, Rajabi M, Kinetin (N6-furfuryladenine): Cytotoxicity against MCF-7 breast cancer cell line and interaction with bovine serum albumin. *Afr J Biotechnol.* (2011) 10:6304.
- [20] S.I.S. Rattan, *J. Anti-Ageing Med.* 5 (2002) 113.
- [21] Chiu PC, Chan CC, Lin HM, Chiu HC, N6-Furfuryladenine (Kinetin) as a Potential Anti-Aging Molecule. *J Cosmet Dermatol.* (2007) 6:243.
- [22] Novotná R, Popa I, Trávníček Z, Zinc (II) chlorido complexes of protonated kinetin and its derivatives: Synthesis, properties and X-ray structure of  $[Zn(Hkinetin)Cl_3] \cdot$  kinetin *Inorg. Chim Acta.* (2011) 365:113.
- [23] tarha P, Trávníček Z, Herchel R, Popa I, Suchý P, Vančo J, Dinuclear copper (II) complexes containing 6-(benzylamino) purines as bridging ligands: Synthesis, characterization, and in vitro and in vivo antioxidant activities. *J Inorg Biochem.* (2009) 103:432.
- [24] Eugster: "Selectivity-Modifying Influence of Anionic Sites in Neutral-Carrier-Based Membrane Electrodes", *Anal. Chem.* 63 (1991) 2285-2289.
- [25] E. Bakker: "Lipophilicity of tetraphenylborate derivatives as anionic sites in neutral carrier-based solvent polymeric membranes and lifetime of corresponding ion-selective electrochemical and optical sensors", *Analytica Chimica Acta*, 309 (1995) 7-17.
- [26] T. Rosatzin, E. Bakker, K Suzuki and W. Simon: "Lipophilic and immobilized anionic additives in solvent polymeric membranes of cation selective chemical sensors", *Analytica Chimica Acta*, 280-2 (1993) 197-208.
- [27] W. S. Gibbons: "Effects of plasticizers on the mechanical properties of poly(vinyl chloride) membranes for electrodes and biosensors", *Polymer*, 38 (1997) 2633-2642.
- [28] W.P.R.V. Stauthamer: "Influence of plasticizer on the selectivity of nitrate-sensitive CHEMFETs", *Sensors and actuators B*, 17 (1994) 197-201.

[29] O. Dominguez Renedo, M. A. Alonso-Lomillo, et M. J. Arcos Martinez, Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta*, 2007, 73, 202– 219.

[30] A. Chen et S. Chatterjee, Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42, 5425-5438.

[31] W. E. Van der Linden et J. W. Dieker, Glassy carbon as electrode material in electro-analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 1980, 119, (1), 1–24.

[32] Ebdelli R, Rouis A, Mlika R, Bonnamour I, Jaffrezic N, Ben Ouada H, Davenas, Electrochemical impedance detection of Hg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions by a new azo-calix [4] arene membrane. *J Electroanal Chem.* (2011) 661:31.

[33] Hirata H, Higashiyama K, Ion-selective chalcogenide electrodes for a number of cations. *Talanta.* (1972) 19:391.

[34] Gupta VK, Singh AK, Gupta B, Schiff bases as cadmium (II) selective ionophores in polymeric membrane electrodes. *Anal Chim Acta.* (2007) 583:340.

## ***Chapitre IV***

### ***Résultats et discussions***

### **IV.1. Introduction**

Dans ce chapitre, la première partie présente l'étude des conditions électriques optimales de fonctionnement du capteur électrochimique développé. Puis, en se basant sur ces conditions optimales, nous allons tester la réponse du capteur en présence des métaux lourds à étudier dans une solution tampon d'acétate. La stabilité et la répétabilité du capteur préparé seront aussi discutées.

Dans la dernière partie, nous allons procéder à un test du capteur développé dans des échantillons réels d'eaux de rivières.

### **IV.2. Caractérisation des propriétés électriques de la couche membrane polymérique à différents potentiels**

Pour tester la réponse de notre système, la première étape a été l'optimisation des conditions expérimentales.

La détermination du potentiel de travail est très importante pour la suite des expériences réalisées, le potentiel a été étudié en allant de - 0,8 à - 1,3 V vs Ag / AgCl. À - 1,2 V sous une gamme de fréquences de 100 kHz à 100 MHz, avec huit points par décade et 10 mV l'amplitude du signal d'excitation, la meilleure forme d'arc a été obtenue, ces valeurs ont été utilisées pour toutes les mesures SIE.

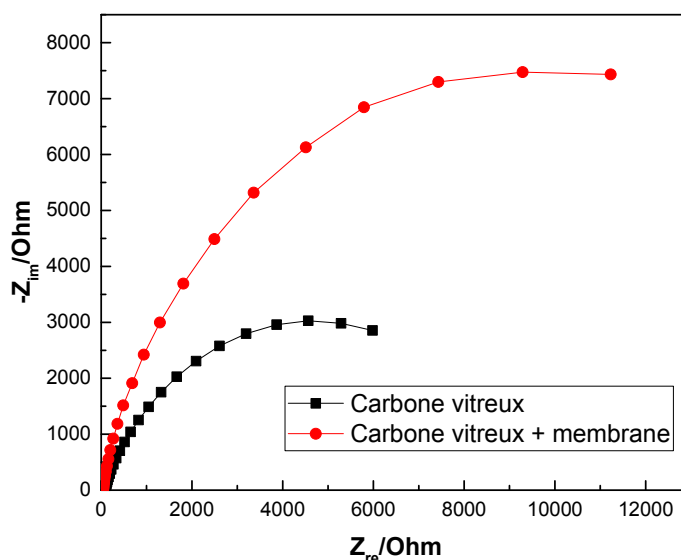
Nous assistons à un courant non faradique produit par l'application d'un potentiel à l'électrode et provient du réarrangement des ions en solutions à la surface de l'électrode, c'est un courant intrinsèque à toutes les méthodes électrochimiques. En appliquant un potentiel négatif de (-1,2V) dans la gamme de fréquence 100kHz à 100mHz, il y aura augmentation de la concentration des cations de la solution à la surface de l'électrode, causant un déplacement des électrons pour balancer les charges de part et d'autre de l'interface électrode/électrolyte.

Dans toute la gamme de fréquences et aux différents potentiels appliqués la membrane polymérique, les réponses d'impédance sont différentes. Ceci pourrait être attribué à la diminution de la résistance de transfert de charge ( $R_{tc}$ ) qui est due au phénomène redox se produisant à l'interface membrane/ électrolyte, ainsi que l'impédance de Warburg qui est due au transfert de masse de l'espèce redox sur l'électrode. Il est important de noter qu'à -1,2 V, la membrane polymérique présente la résistance de transfert de charge la plus faible avec une faible impédance de Warburg. Contrairement aux autres potentiels où le phénomène de diffusion est plutôt élevé.

### IV.3. Caractérisation de la couche membranaire par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et La voltammétrie cyclique (VC)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique hautement sensible et informative; elle est largement appliquée à l'étude des capteurs électrochimiques et aux biocapteurs. Cette méthode peut être utilisée pour examiner le processus électrochimique qui influence les systèmes membrane/électrolyte. La voltammétrie cyclique (VC) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été utilisées pour étudier les caractéristiques de l'électrode modifiée.

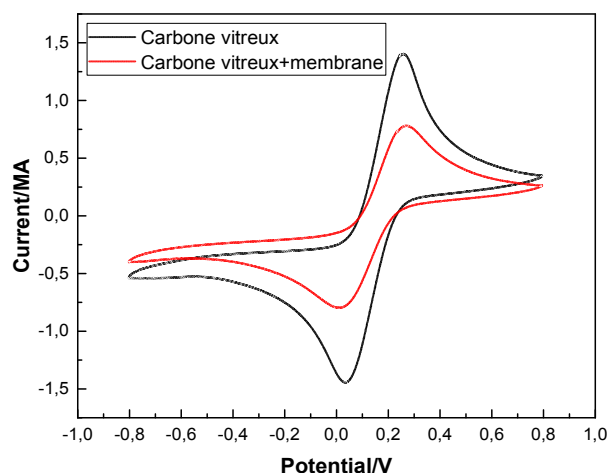
La (Figure IV.1) montre le diagramme d'impédance électrochimique obtenu avant et après le dépôt de la membrane sur la surface du GCE dans une solution tampon d'acétate à pH 4,5. Les données SIE ont été ajustées en utilisant un circuit équivalent comme indiqué sur la (figure IV.4) les paramètres obtenus après ajustement des graphiques de Nyquist démontrent que la résistance de transfert de charge du GCE nu ( $R_{ct} = 4677 \Omega$ ) était inférieure à celle du GCE modifié ( $R_{ct} = 10\ 715 \Omega$ ). La grande partie en demi-cercle présentée par l'électrode GC nue modifiée correspond à une résistance de transfert de charge élevée ( $R_{ct}$ ); l'électrode présentait un petit demi-cercle avec une faible résistance de transfert de charge ( $R_{ct}$ ). Cela suggère que le transfert d'électrons vers l'électrode a été ralenti par l'ajout de la membrane [1].



**Figure IV.1 :** Diagrammes de Nyquist obtenus à partir de l'électrode de carbone vitreux fonctionnalisée à la 6-furfurylaminopurine et de l'électrode nue dans la gamme de fréquences 100 kHz – 100 MHz,  $E = - 1,2 \text{ V}$  dans une solution tampon d'acétate 0,1 M, pH 4,5.

Ce résultat est cohérent avec le test VC montré sur la (Figure IV.2). Après le dépôt, les pics redox ont diminué, ce qui est attribué à la diminution du transfert d'électrons à travers la membrane polymérique [2].

En effet, les résultats montrent un changement de spectre lors de dépôt de la couche de la membrane polymérique. Sur le diagramme de Nyquist nous remarquons l'apparition d'un demi-cercle caractérisant la couche membranaire vers les hautes fréquences.



**Figure IV.2 :** Voltamogramme cyclique obtenu à partir de l'électrode de carbone vitreux fonctionnalisée 6-furfurylaminopurine et de l'électrode nue dans un mélange 2 mM de  $K_3Fe(CN)_6$  et  $K_4Fe(CN)_6$  enregistré en solution de 0,1 M KCl. Taux de balayage de dépôt:  $80 \text{ mV s}^{-1}$  par rapport à Ag / AgCl.

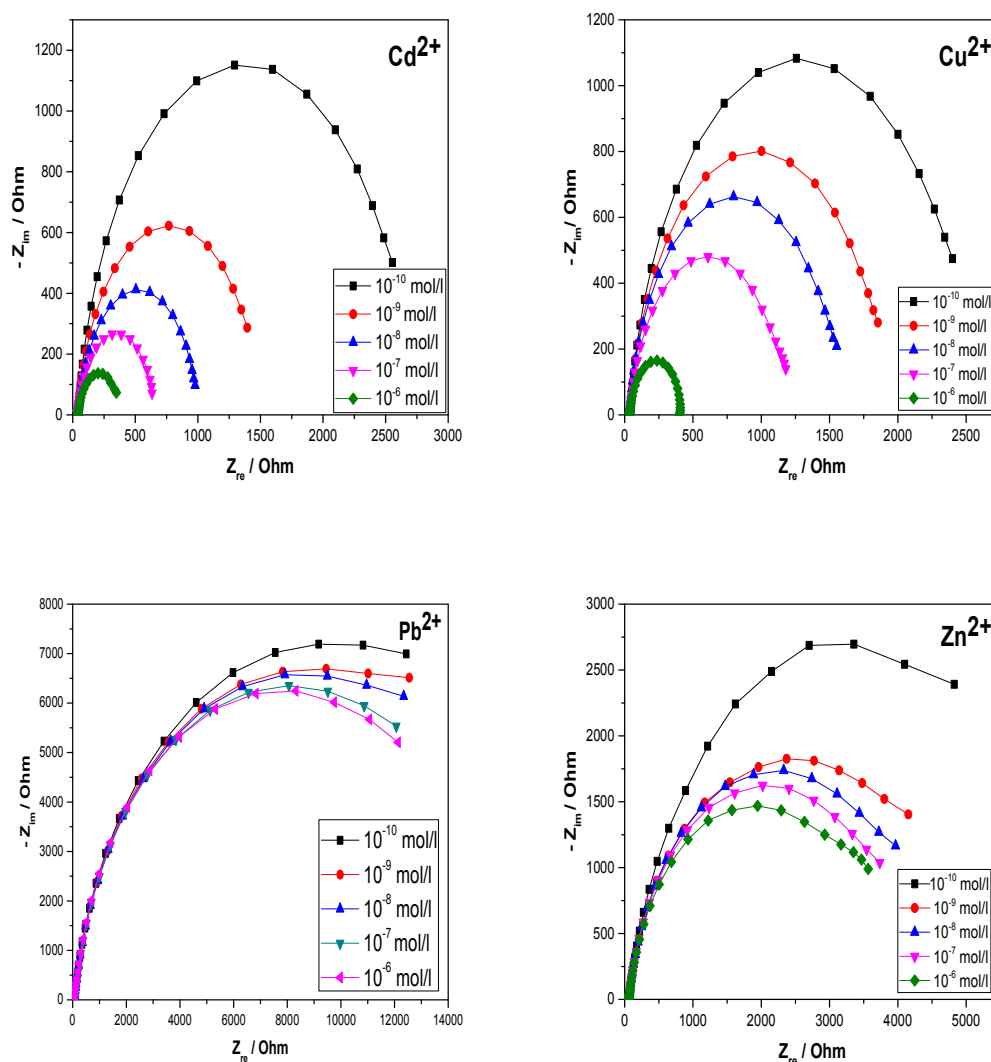


**Figure IV.3 :** Circuit électrique équivalent permettant la modélisation des spectres d'impédance.

#### IV.4. Réponse du capteur électrochimique à base de 6-furfurylaminopurine à différents cations des métaux lourds

La (Figure IV.4) montre les spectres d'impédance enregistrés de différentes solutions de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ , dans une gamme de concentrations de  $10^{-10}$  à  $10^{-6}$  M. comme on peut le voir, les courbes obtenues sont sous la forme de demi-cercle. À hautes fréquences, l'impédance n'est pas modifiée, tandis qu'aux basses fréquences, le diamètre du demi-cercle diminue avec l'augmentation des concentrations d'ions  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ . La diminution des valeurs de résistance au transfert de charge ( $R_{ct}$ ) en fonction de l'augmentation des concentrations ioniques peut s'expliquer par les interactions des ions métalliques avec la surface de la membrane 6-furfurylaminopurine qui affectent les propriétés interfaciales de la membrane.

Pour obtenir le meilleur ajustement et tracer la courbe d'étalonnage, nous avons choisi le circuit équivalent simplifié de Randles, illustré sur la (Figure IV.3) dans lequel une résistance,  $R_s$  (la résistance d'électrolyte), est en série avec l'association parallèle de la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ , et un élément à phase constante (CPE). Le CPE a été modélisé comme un condensateur non idéal, décrivant la séparation des charges à l'interface double couche et l'hétérogénéité de la surface de la couche modifiée (porosité, rugosité et géométrie) [1,3]. Les paramètres obtenus en modélisant les spectres d'impédance à l'aide du logiciel Z-View sont présentés dans le (tableau IV.1):



**Figure IV.4 :** Diagrammes de Nyquist pour différentes concentrations de  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Zn^{2+}$  d'électrode de carbone vitreux après dépôt de couche mince. Gamme de fréquences 100 kHz – 100 MHz,  $E = -1,2$  V dans une solution tampon d'acétate 0,1 M, pH 4,5.

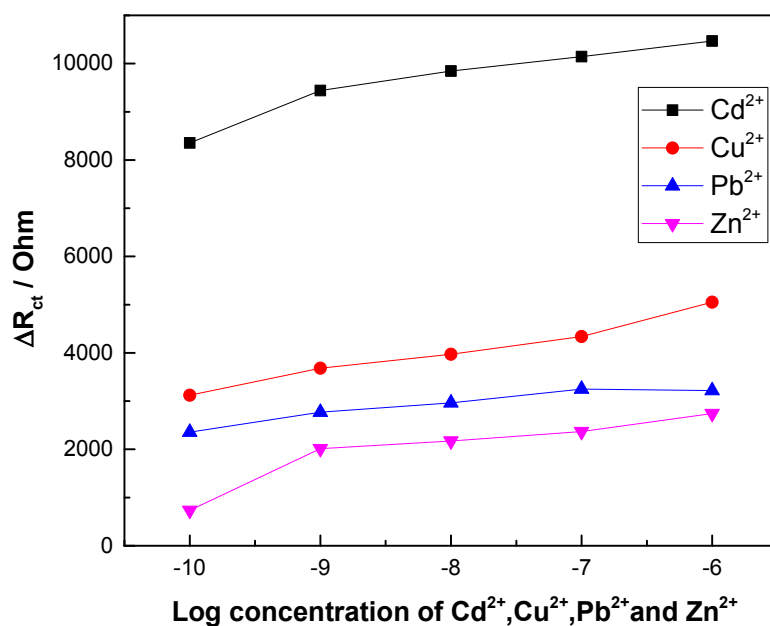
**Tableau IV.1:** Paramètres obtenus après la simulation des diagrammes de Nyquist avec le circuit équivalent du capteur impédimétrique à base de 6-furfurylaminopurine-KTpCIPB pour différentes concentrations de  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ .

	[Ion] M	CPE (Q) $\times 10^{-6}$ (F)	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$\Delta R_{ct}(\Omega)$
<b>[Cd<sup>2+</sup>]</b>	00	44,49	40,35	10715	-
	$10^{-10}$	28,11	42,70	3261	7454
	$10^{-9}$	26,69	40,22	1274	9441
	$10^{-8}$	24,10	43,58	870,1	9844,9
	$10^{-7}$	22,86	38,27	572	10143
	$10^{-6}$	22,35	43,19	284,6	10430,4
<b>[Cu<sup>2+</sup>]</b>	00	35,43	42,83	5405	-
	$10^{-10}$	28,63	40,74	2 282	3123
	$10^{-9}$	26,64	37,29	1 724	3681
	$10^{-8}$	25,50	34,48	1 434	3971
	$10^{-7}$	25,39	40,11	1 067	4338
	$10^{-6}$	23,28	36,43	354,2	5050,8
<b>[Pb<sup>2+</sup>]</b>	00	33,62	47,61	14 947	-
	$10^{-10}$	29,90	58,35	12 591	2356
	$10^{-9}$	28,80	57,81	12 178	2769
	$10^{-8}$	27,94	54,40	12 290	2657
	$10^{-7}$	27,20	57,67	11 698	3249
	$10^{-6}$	26,60	58,65	11 750	3197
<b>[Zn<sup>2+</sup>]</b>	00	33,08	59,57	5 398	-
	$10^{-10}$	27,59	67,50	4 669	729
	$10^{-9}$	23,83	60,47	3 391	2007
	$10^{-8}$	22,01	63,86	3 233	2165
	$10^{-7}$	22,14	60,72	3 036	2362
	$10^{-6}$	20,75	58,25	2 644	2754

#### IV.5. Les performances analytiques

Pour étudier les propriétés analytiques du capteur, y compris la sensibilité, la sélectivité, la partie linéaire, la limite de détection et le coefficient de corrélation, nous avons tracé  $\Delta R_{ct} = (R_{ct_0} - R_{ct})$  par rapport au logarithme de la concentration en ions métalliques; les courbes d'étalonnage dans la (Figure IV.5) montrent une comparaison entre les pentes relatives des métaux lourds étudiés. L'analyse de ces courbes montre clairement que le capteur présente une réponse linéaire vis-à-vis des différents ions, avec une bonne sensibilité au  $\text{Cd}^{2+}$ . La sélectivité du capteur pour la détection de  $\text{Cd}^{2+}$  sur les autres ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) a été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats du (tableau IV.1) montrent que seul le  $\text{Cd}^{2+}$  provoquait un changement significatif de  $R_{ct}$  tandis que les autres ions généraient peu de changements, ce qui indiquait que le capteur est nettement sélectif au  $\text{Cd}^{2+}$ . Comme on le sait, l'ion  $\text{Cd}^{2+}$  possède un caractère mou, avec un degré élevé de

polarisabilité; l'interaction électrostatique élevée entre ce métal et le ligand peut être due à la coordination avec l'azote dans l'hétérocycle purique [4,5].



**Figure IV.5 :** Variation de la résistance de transfert de charge ( $\Delta R_{ct}$ ) en fonction de logarithme de concentration de métaux.

La limite de détection a été calculée selon la formule:  $LD = 3 * a/s$  où  $a$  est la valeur de l'écart type du signal d'impédance à trois blancs, et  $s$  est la pente de la courbe d'étalonnage associée [6]. Comme illustré dans le (tableau IV.2), le capteur développé est caractérisé par une faible limite de détection de  $3,96 \times 10^{-10}$  M vers les ions  $Cd^{2+}$  avec une plage dynamique linéaire pour des concentrations de  $10^{-9}$  à  $10^{-6}$  M et un coefficient de corrélation linéaire ( $R^2$ ) de 0,99284 par rapport à ceux rapportés dans la littérature [7-14].

**Tableau IV.2:** La limite de détection (LD) et la gamme linéaire du capteur par rapport aux capteurs électrochimiques de  $Cd^{2+}$  publiés.

Plateforme électrochimique	Technique	Limit de detection (M)	Partie linéaire (M)	Référence
[Ru(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> -GO nanocomposite modified AuE	DPV	$2,8 \times 10^{-9}$	$0,02 \times 10^{-6}$ - $0,9 \times 10^{-6}$	[7]
AuNPs/CNFs	SWASV	$10^{-7}$	$0,1 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-6}$	[8]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - chitosan/GCE	SWASV	$3,92 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-6}$ - $1,7 \times 10^{-6}$	[9]
PET-SPE	EIS	$10^{-9}$	$0$ - $50 \times 10^{-6}$	[10]
MWCNT tower based GCE	SWASV	$2,5 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-6}$ - $8 \times 10^{-6}$	[11]
Complexing polymer films	SWASV	$5 \times 10^{-7}$	$10^{-7}$ - $10^{-5}$	[12]
AuNPs/GC by Laser Ablation in Liquid	DPASV	$3 \times 10^{-7}$	$0$ - $1,4 \times 10^{-6}$	[13]
Carbon Nanotube Thread	SWASV	$1,9 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$ - $4,5 \times 10^{-6}$	[14]
<b>PVC/6-Furfurylaminopurine- KTpClPB</b>	<b>EIS</b>	<b><math>3,96 \times 10^{-10}</math></b>	<b><math>10^{-9}</math> - <math>10^{-6}</math></b>	<b>Ce travail</b>

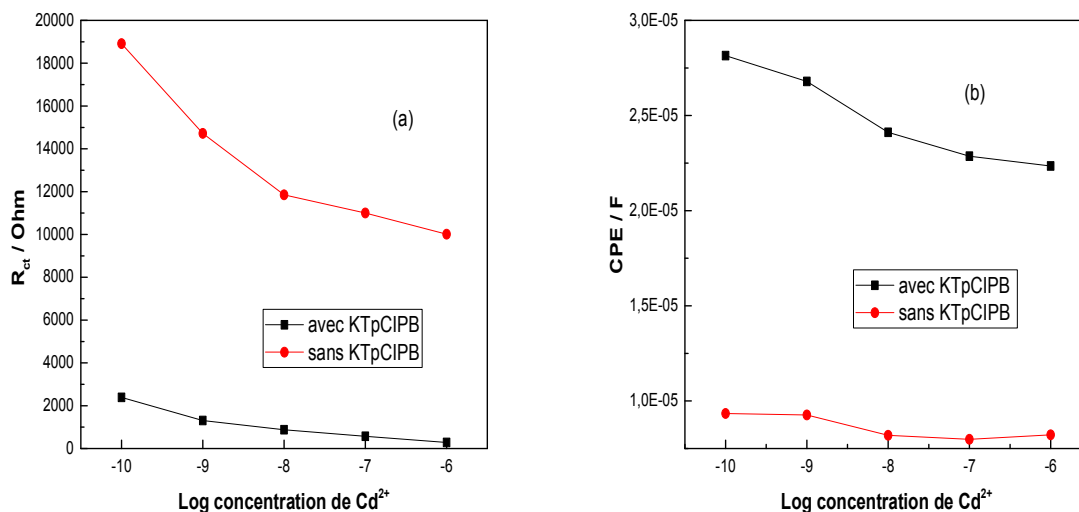
#### IV.6. Effet de l'ajout d'additif anionique

Selon la littérature, l'ajout d'additif anionique lipophile dans les membranes sélectives aux cations a pour rôle de diminuer la résistance ohmique, de réduire l'interférence anionique et le temps de réponse, d'améliorer le comportement et la sélectivité, d'améliorer les propriétés électriques et d'augmenter la sensibilité des électrodes membranaires [15,16]. Pour étudier l'effet de l'ajout de l'additif anionique sur la réponse de la membrane, nous avons tracé  $R_{ct}$  en fonction du logarithme de concentration de  $Cd^{2+}$  avec et sans ajout de KTpCIPB. Comme le montre la (Figure IV.6), la pente  $R_{ct}$  de la membrane avec KTpCIPB est plus élevée que celle sans KTpCIPB.

Le (tableau IV.3) montre que la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  diminue avec l'augmentation des différentes concentrations d'ions  $Cd^{2+}$  détectées. Cependant, la présence de l'additif anionique lipophile dans la membrane entraîne une diminution significative du  $R_{ct}$  et une augmentation de l'élément à phase constante CPE. Lorsque la concentration de cadmium augmente, le transfert ionique à l'interface devient plus important, ce qui implique une diminution de la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$ . Cela est dû au fait que KTpCIPB agit comme un contre-ion et compense les charges dans la membrane et ainsi facilite le processus de transduction de charge ionique [17,18].

**Tableau IV.3:** Données de Fitting de l'électrode de carbone vitreux fonctionnalisée pour différentes concentrations de  $Cd^{2+}$  ( $R_{ct}$ : résistance de transfert de charge, CPE : élément de phase constante) avec et sans l'ajout de KTpCIPB.

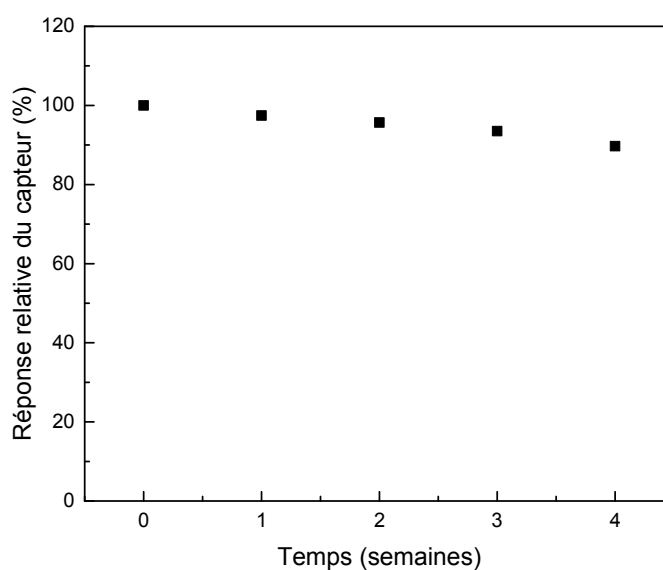
composition de la membrane	$[Cd^{2+}]$ M	$R_{ct}(k\Omega)$	CPE (Q) $10^{-6}$ (F)
Membrane sans (KTpCIPB)	$10^{-10}$	18.913	9,34
	$10^{-9}$	14.720	9,26
	$10^{-8}$	11.853	8,20
	$10^{-7}$	11.000	7,98
	$10^{-6}$	10.011	8,22
Membrane avec (KTpCIPB)	$10^{-10}$	3.261	28,11
	$10^{-9}$	1.274	26,69
	$10^{-8}$	0.870	24,10
	$10^{-7}$	0.572	22,86
	$10^{-6}$	0.285	22,35



**Figure IV.6 :** Variation de (a) la résistance et (b) de la capacité de la membrane 6-furfurylaminopurine par rapport à la concentration de Cd<sup>2+</sup> avec et sans ajout de KTpCIPB.

#### IV.7. Stabilité du capteur préparé

Pour étudier la stabilité et la répétabilité du capteur proposé, une membrane (PVC/6-furfurylaminopurine-KTpCIPB/GCE) a été préparée et utilisée pour détecter 10<sup>-9</sup> M de cadmium dans une solution tampon d'acétate 0,1 M (pH 4,5) à intervalle régulier (7 jours) sur 28 jours; les valeurs  $R_{ct}$  montrent un écart type relatif (RSD) de 4,1%; et le capteur a conservé 89,7% de la réponse initiale après stockage pendant 4 semaines à température ambiante. Les résultats ci-dessous (Figure IV.7) indiquent la bonne stabilité du capteur proposé pour des potentielles applications.



**Figure IV.7 :** Stabilité de stockage du capteur.

#### IV.8. Performances analytiques dans des échantillons réels

Pour illustrer l'application de notre capteur dans des échantillons réels, une membrane (PVC/6-furfurylaminopurine-KTpCIPB) a été utilisée pour détecter le  $\text{Cd}^{2+}$  dans l'eau réelle de la rivière du Hammam Salhine à Khenchela. Les performances du capteur ont été évaluées par la méthode des ajouts dosés combinée à l'SIE. La concentration de  $\text{Cd}^{2+}$  obtenue par le capteur développé a été validée par rapport à l'ICP-MS (la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif) comme méthode de référence sur les mêmes échantillons d'eau. Les résultats (tableau IV.4) obtenus à partir du capteur développé montrent une concordance avec ceux obtenus par la méthode ICP-MS.

**Tableau IV.4:** Comparaison des concentrations de cadmium ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) dans les échantillons d'eau détectés à l'aide de l'ICP-MS et de la méthode SIE proposée (n = 4).

ÉCHANTILLON	ICP-MS	EIS	
		A trouvé	* RSD %
l'eau de rivière	$0.02 \pm 0.39$	$0.015 \pm 0.09$	6.15

\* RSD: relative standard deviation

#### IV.9. Conclusion

Dans cette partie de travail, une électrode de carbone vitreux fonctionnalisée avec une membrane PVC-6-furfurylaminopurine a été utilisée pour la détection du cadmium par technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. L'analyse d'impédance a été réalisée avec un modèle de circuit équivalent. Cette étude a montré que le capteur proposé était très sélectif au  $\text{Cd}^{2+}$  par rapport aux autres ions métalliques et présente une limite de détection (LD) basse de  $3,96 \times 10^{-10}$  M avec une gamme linéaire de  $10^{-9}$  à  $10^{-6}$  M. en plus l'électrode développée a montré une bonne stabilité et répétabilité.

Le capteur fonctionnalisé décrit dans cette recherche facilitera la détermination du cadmium dans des échantillons d'eau réels. Enfin, le nouveau capteur peut être considéré comme écologique avec de bonnes performances analytiques et des caractéristiques respectueuses de l'environnement.

[1] Dernane C, Zazoua A, Kazane I, Jaffrezic N, Cadmium-sensitive electrode based on tetracetone derivatives of p-tert-butylcalix [8] arene. *Mater Sci Eng.* (2013) C 33:3638.

[2] Ghedir E, Baraket A, Kouchar S, Rabai S, Benounis M, Alcacer A, Streklas A, Bausells J, Zine N, Jaffrezic N, Errachid A, Electrochemical Immunosensor for NT-proBNP Detection in Artificial Human Saliva: Heart Failure Biomedical Application. *Proceedings.* (2018) 2:1085.

[3] Pauliukaite R, Ghica ME, Fatibello-Filho O, Brett CMA, Electrochemical impedance studies of chitosan-modified electrodes for application in electrochemical sensors and biosensors. *Electrochim Acta.* (2010) 55:6239.

[4] Khanna S, Verma S, Crystal engineering with a purine rare tautomer: structures and luminescence properties. *CrystEngComm.* (2014) 16:6680.

[5] Das M, Biswas A, Kundu BK, Mobin SM, Udayabhanu G, Mukhopadhyay S, Targeted synthesis of cadmium (II) Schiff base complexes towards corrosion inhibition on mild steel. *RSC* (2017) *Adv* 7:48569.

[6] Tarinc D, Golcu A, Development and validation of spectrophotometric methods for determination of some cephalosporin group antibiotic drugs. *J Anal Chem.* (2012) 67:144.

[7] Gumpu MB, Veerapandian M, Krishnan UM, Rayappan JBB, Simultaneous electrochemical detection of Cd (II), Pb (II), As (III) and Hg (II) ions using ruthenium (II)-textured graphene oxide nanocomposite. *Talanta.* (2017) 162:574 .

[8] Zhang B, Chen J, Zhu H, Yang T, Zou M, Zhang M, Du M, Facile and green fabrication of size-controlled AuNPs/CNFs hybrids for the highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions. *Electrochim Acta.* (2016) 196:422 .

[9] Zhou SF, Han XJ, Liu YQ, SWASV performance toward heavy metal ions based on a high-activity and simple magnetic chitosan sensing nanomaterials. *J Alloys Compd.* (2016) 684:1.

[10] Avuthu SGR, Narakathu BB, Eshkeiti A, Emamian S, Bazuin BJ, Joyce M, Atashbar MZ Detection of heavy metals using fully printed three electrode electrochemical sensor. *SENSORS*, 2014 IEEE, Valencia, p 669.

[11] Guo X, Yun Y, Shanov VN, Halsall HB, Heineman WR, Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a carbon nanotube tower electrode. *Electroanalysis* (2011) 23:1252.

[12] Pereira E, Rivas BL, Heitzman M, Moutet JC, Bucher C, Royal G, Aman ES, Complexing polymer films in the preparation of modified electrodes for detection of metal ions. *Macromol Symp.* (2011) 304:115.

[13] Xu X, Duan G, Li Y, Liu G, Wang J, Zhang H, Dai Z, Cai W, Fabrication of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid and Their Application for Simultaneous Electrochemical Detection of Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>. (2014) *ACS Appl Mater Interfaces* 6:65.

[14] Zhao D, Guo X, Wang T, Alvarez N, Shanov VN, Heineman WR, Simultaneous detection of heavy metals by anodic stripping voltammetry using carbon nanotube thread. *Electroanalysis*. (2014) 26:488.

[15] Noroozi M, Keypour H, Novel mefenamic acid PVC membrane sensor based on a new Cd Schiff's base complex containing a phenanthroline unit. *RSC Adv*. (2017) 7:39118.

[16] Piao MH, Yoon JH, Jeon G, Shim YB, Characterization of all solid state hydrogen ion selective electrode based on PVC-SR hybrid membranes. *Sensors*. (2003) 3:192.

[17] Gupta VK, Singh AK, Gupta B, Schiff bases as cadmium (II) selective ionophores in polymeric membrane electrodes. *Anal Chim Acta*. (2007) 583:340.

[18] Gupta VK, Pal MK, Singh AK, Comparative study of Ag (I) selective poly (vinyl chloride) membrane sensors based on newly developed Schiff-base lariat ethers derived from 4, 13-diaza-18-crown-6. *Anal Chim Acta*. (2009) 631:161.

# ***Conclusion générale***

---

Ce travail de thèse avait pour objectif la conception d'un capteur électrochimique basé sur une membrane polymérique sensible et sélective pour la détection de micropolluants métalliques « métaux lourds » dans les milieux aqueux. Ce travail s'inscrit dans un contexte plus général de recherche de solutions permettant la surveillance sur site de la qualité de l'eau.

Face à ces défis, l'électrochimie offre des perspectives attrayantes pour la conception de nouveaux dispositifs permettant d'améliorer la sensibilité, la sélectivité et la limite de détection des micropolluants métalliques. Ceci est devenu possible avec l'avènement des capteurs électrochimiques. Basés sur des concepts simples et faciles à mettre en œuvre, les capteurs électrochimiques permettent l'analyse d'un grand nombre d'échantillons en temps réel suppriment ainsi les opérations de prélèvement, d'analyse et réduisent l'intervention humaine.

Dans la première partie de ce travail nous avons présenté les métaux lourds, leurs risques pour la santé humaine ainsi que pour l'environnement, ensuite nous avons donné des notions sur les capteurs chimiques, sur leur structure générale, leur principe de fonctionnement ainsi que sur les paramètres caractéristiques de chacun d'entre eux.

Dans la seconde partie de ce manuscrit, nous avons donné un aperçu sur les différentes techniques de détection et de caractérisation utilisées tout au long de notre étude. La voltamétrie cyclique nous a renseignés sur le transfert électronique à la surface de l'électrode de travail. La spectroscopie d'impédance électrochimique nous a permis d'examiner les processus électrochimiques qui influencent la membrane/ électrolyte.

La troisième partie a eu pour objectif l'élaboration d'un capteur électrochimique sélective. Ceci a été fait en fonctionnalisant une électrode de carbone vitreux par une membrane polymérique modifiée par la kinetin (6-Furfurylaminopurine) pour la détection des ions des métaux lourds. La sensibilité et la sélectivité de la nouvelle électrode élaborée ont été étudiées et testées dans des solutions aqueuses et dans des eaux réelles.

L'électrode préparée a montré une grande sensibilité et une meilleure sélectivité aux ions de cadmium comparé aux autres ions étudiés ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), une faible limite de détection (LD) de  $3,96 \times 10^{-10}$  M et une large zone dynamique de  $10^{-9}$  à  $10^{-6}$  M avec une bonne stabilité de stockage. Cette électrode présente l'avantage d'être rapides à mettre en œuvre et simple à reproduire, ce qui constitue la première étape vers la réalisation d'un capteur électrochimique pour la détermination sélective des ions de cadmium dans les eaux de réels.

## ***Annexe: Publication***

---



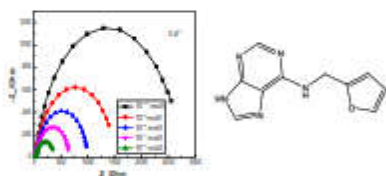
## New selective modified glassy carbon electrode based on 6-furfurylaminopurine ligand for cadmium detection in real samples

Souad Kouchar<sup>1</sup> · Messaoud Benounis<sup>1</sup> · Nicole Jaffrezic-Renault<sup>2</sup>Received: 25 September 2020 / Accepted: 14 December 2020  
© Springer-Verlag GmbH Austria, part of Springer Nature 2021

### Abstract

This paper presents a simple, inexpensive, and highly sensitive electrochemical sensor based on new polymeric membrane incorporating kinetin (6-furfurylaminopurine) as a specific sensitive molecule deposited on the surface of a glassy carbon electrode for the detection of cadmium in water. The electrochemical characterization was examined using electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. Additive effect and selectivity for cadmium over many common cations, such as copper, lead, and zinc, at pH 4.5 are studied. We showed that the cadmium selectivity is better for membrane based on potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate (KTPClPB) with a significant decrease of the  $R_{ct}$  and an increase in constant phase element CPE, the sensor exhibits a LOD of  $3.96 \times 10^{-10}$  M with a linear response towards cadmium ions over a wide concentration range of  $10^{-6}$  to  $10^{-9}$  M. Finally, the proposed sensor was applied to the determination of cadmium in water and can be proposed to use successfully in real water samples.

### Graphic abstract



**Keywords** Heavy metals · Glassy carbon electrode · 6-Furfurylaminopurine · Cyclic voltammetry · Electrochemical impedance spectroscopy

### Introduction

Cadmium is non-essential metal, it is generally present in the environment at low levels; however, the human activity has greatly increased those levels to become one of the

most toxic heavy metals present in the environment. It is used in auto industries, production of pigments in plastics, electronic components, and in electric batteries [1].

Various techniques have been developed for the detection of heavy metal ions like spectroscopic techniques and optical methods. However, these techniques are expensive and require specialized personnel [2]. On the other hand, electrochemical detection methods have shown some advantages over other analytical methods due to their capability of short analytical time, low cost, high sensitivity, and portability for in situ measurement [3]. Many research reported the development of electrochemical sensors for the detection

✉ Souad Kouchar  
gp.souad@yahoo.fr

<sup>1</sup> Laboratory of Sensors, Instrumentations and Process (LCIP) Institute of Science and Technology, University of Khenchela, El Hamma, Algeria

<sup>2</sup> Institute of Analytical Sciences of the University Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne Cedex, France

of cadmium using organic ligands [4–8]. The interaction of these ligands and heavy metals can be explained with Pearson's hard–soft acid–base (HSAB) theory [9, 10]; it occurs through the organic functional groups of these elements that contain nitrogen, oxygen, and sulfur donor atoms considered as Lewis bases, while heavy metal ions act as Lewis acids. Pearson proposed that Lewis acids and bases can be divided into hard, soft and border line types; according to the HSAB principle, hard acids prefer to combine with hard bases and soft acids prefer to combine with soft bases to form stable complexes.

Based on this concept, we have been interested in developing an electrochemical sensor for selective recognition of cadmium using 6-furfurylaminopurine (kinetin), which is considered as the first cytokinins discovered in the 1950s by F. Skoog, C. Miller, and co-workers. For many years, it was considered to be a synthetic product, but it has been shown by several researchers that kinetin exists naturally in the DNA of almost all organisms, including human cells, and various plants [11]. The kinetin plays a role in many processes, from regulation of growth and development of plants and anti-aging properties to therapeutic utility [12].

The kinetin represents an interesting ligand for heavy metals; recently, complexes involving kinetin and its derivatives with Cu(II) and Zn(II) were studied [13, 14]. It was found that the kinetin can form stable complexes with transition metal ions through the two donor atoms of the ligand, via the O atoms from the furan ring and the N atom from the purine moiety.

In this work, we present the preparation for the first time of an electrochemical sensor-based kinetin for cadmium detection. The selectivity of the proposed sensor toward cadmium ions was improved by the addition of an anionic additive (KTPClPB) to the mixture of the membrane. Cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were used for the characterization of this sensor, and applied to the determination of  $\text{Cd}^{2+}$  in real samples.

## Results and discussion

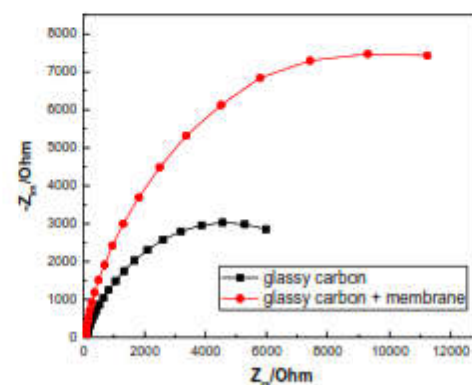
### Modification of glassy carbon electrode

The glassy carbon electrode (a working electrode) was pre-cleaned by sonication for 10 min in acetone, followed by rinsing with distilled water, then twenty CV cycles were applied to the glassy carbon electrode in a solution of 0.1 M NaOH at a potential range of  $-0.8$  to  $0.8$  V at a scan rate of 50 mV/s. The cleaned electrode was dried at room temperature; after that, the GCE was dropped into the mixture of the membrane. The surface is then dried in the open air for 15 h. All solutions were prepared with distilled water and all

experiments were carried out at room temperature without removing oxygen.

### Characterization of the electrode with cyclic voltammetry technique and electrochemical impedance spectroscopy

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a highly sensitive and informative technique; it has been widely used as a standard technique for many electrochemical systems and applications such as corrosion, batteries, fuel cells, mechanisms, and electrical response of chemical systems. Recently, EIS was widely applied to electrochemical sensors and biosensors. This method can be used to examine the electrochemical process that influences the membrane/electrolyte systems, which makes many changes visible that other techniques cannot examine such as charge transfer resistances, double layer capacity, diffusion coefficients, electron transfer rate, adsorption on the electrode surface, etc. Cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to investigate the characteristics of the modified electrode. Figure 1 shows the electrochemical impedance diagram obtained before and after the deposition of the membrane on the surface of GCE in acetate buffer solution at pH 4.5. The EIS data were fitted using equivalent circuit as shown in Fig. 4; the parameters obtained after fitting the Nyquist plots demonstrate that the charge transfer resistance of the bare GCE ( $R_{ct} = 4677 \Omega$ ) was smaller than that of the modified bare GCE ( $R_{ct} = 10,715 \Omega$ ). The large semicircle portion exhibited by the modified bare GC electrode corresponds to a high charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ); the electrode displayed a small semicircle

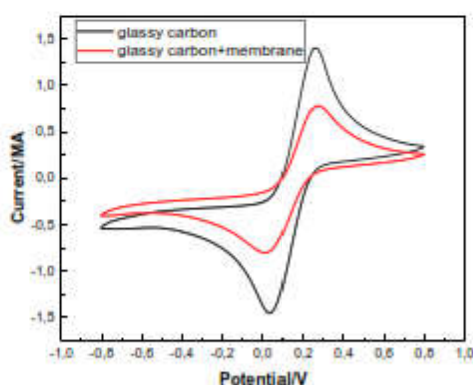


**Fig. 1** Nyquist plots obtained from the 6-furfurylaminopurine functionalized glassy carbon electrode and bare electrode at frequency range 100 kHz–100 MHz,  $E = -1.2$  V in 0.1 M acetate buffer solution, pH 4.5

with a low charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ). This suggests that the electron transfer to the electrode was slowed by the addition of the membrane [15]. This result is consistent with CV test shown in Fig. 2. After the deposition, the redox peaks have decreased, which is attributed to the decrease in the electron transfer through the polymeric membrane [16].

### Sensor response

To test the response of our system, the first step was the optimization of the experimental conditions, the potential was studied in ranging from  $-0.8$  to  $-1.3$  V vs. Ag/AgCl. At  $-1.2$  V under a frequency range from 100 kHz to 100 MHz, with eight points per decade and 10 mV the amplitude of the excitation signal, the best arc shape was obtained, this values was used for all EIS measurements. Figure 3 shows the impedance spectra recorded towards different solutions of  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , and  $Cu^{2+}$  in acetate buffer solution, from concentrations of  $10^{-10}$  to  $10^{-6}$  M. As it can be seen, the curves obtained are in the form of semicircle; at high frequencies, the impedance is not modified. While at low frequencies, the semicircle diameter decreases with increasing concentrations of  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , and  $Cu^{2+}$  ions. The decrease in values of charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) as function of the increase in ion concentrations; it can be explained by the interactions of the metal ions with the surface of 6-furfurylamino-purine membrane which affect the interfacial properties of the membrane. To obtain the best fit and to plot the calibration curve, we chose the simplified Randles equivalent circuit, shown in Fig. 4 in which a resistance,  $R_s$  (the electrolyte resistance), is in series with the parallel association of the charge transfer resistance  $R_{ct}$ , and



**Fig. 2** Cyclic voltammogram obtained from the 6-furfurylamino-purine functionalized glassy carbon electrode and bare electrode in 2 mM mixture of  $K_3Fe(CN)_6$  and  $K_4Fe(CN)_6$  recorded in solution of 0.1 M KCl. Deposition scan rate:  $80 \text{ mV s}^{-1}$  vs. Ag/AgCl

a constant phase element (CPE). The CPE was modeled as a non-ideal capacitor, describing the charge separation at the double layer interface and the heterogeneity of the surface of the modified layer (porosity, roughness and geometry) [15, 17]. The parameters obtained by modeling the impedance spectra using the software Z-View are presented in Table 1.

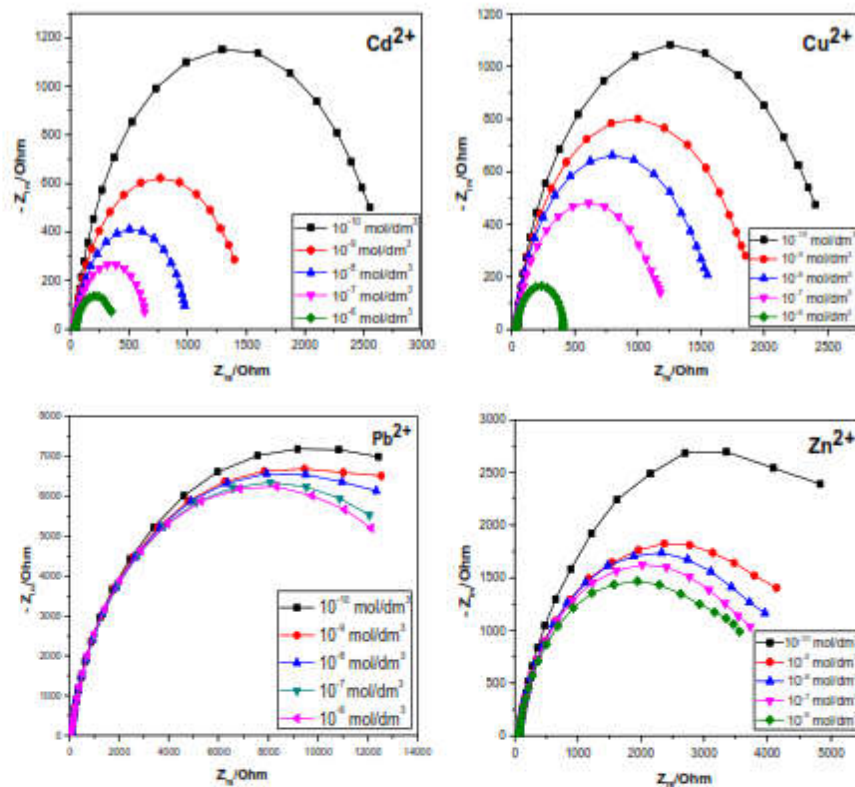
### Analytical performances

To investigate the sensor analytical properties, including sensitivity, selectivity, linear range, detection limit, and correlation coefficient, we presented  $\Delta R_{ct} = (R_{ct,0} - R_{ct})$  versus the logarithm of the metal ions concentration; the calibration curves (Fig. 5) showed a comparison between the relative slopes of heavy metals studied; and the sensor presents a linear response towards the different ions, with a good sensitivity for  $Cd^{2+}$ . The selectivity of the sensor for the detection of  $Cd^{2+}$  over the other metal ions ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) was studied under the same experimental conditions. The results in Table 1 show that only  $Cd^{2+}$  caused a significant change in  $R_{ct}$  while other ions generated little changes, which indicated that the sensor was highly selective to detect  $Cd^{2+}$ . As it is known, the  $Cd^{2+}$  ion has a soft character, with a high degree of polarizability; the higher electrostatic interaction between this metal and the ligand can be due to the soft nucleophilic coordination with nitrogen in the purine heterocycle [18, 19].

The limit of detection was calculated by (LOD) method according to the formula:  $LOD = 3 \times a/s$ , where  $a$  is the value of standard deviation of three blank impedance signal, and  $s$  is the slope of the related calibration curve [20]. As illustrated in Table 2, the developed sensor was characterized by a low limit of detection of  $3.96 \times 10^{-10}$  M toward  $Cd^{2+}$  ions with a linear dynamic range for concentrations from  $10^{-9}$  to  $10^{-6}$  M and a linear correlation coefficient ( $R^2$ ) of 0.99284 compared with those reported in literature [21–28].

### Effect of addition of anionic additive

According to the literature, the addition of lipophilic anionic additive in cation-selective membranes is in the role of decrease the ohmic resistance, reduce anion interference and response time, enhance the behavior and selectivity, improve electrical properties, and increase the sensitivity of membrane electrodes [29, 30]. To investigate the effect of the addition of the anionic additive on the response of the membrane, we plotted  $R_{ct}$  versus the logarithm of concentration of  $Cd^{2+}$  with and without addition of KTpCIPB. As shown in Fig. 6, the  $R_{ct}$  slope of the membrane with KTpCIPB is higher than that without KTpCIPB. Table 3 shows that the charge-transfer resistance  $R_{ct}$  decreases with the increase of the different detected  $Cd^{2+}$  ions



**Fig. 3** Nyquist diagrams for different  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Zn}^{2+}$  concentrations of glassy carbon electrode after thin film deposition. Frequency range 100 kHz–100 MHz,  $E = -1.2$  V in 0.1 M acetate buffer solution, pH 4.5



**Fig. 4** Equivalent circuit used for fitting of the impedance

concentrations. However, the presence of the lipophilic anion additive in the membrane provides a significant decrease of the  $R_s$ , and an increase in constant phase element CPE. When the concentration of cadmium increases, the ionic transfer at the interface becomes larger, which implies a reduction in the charge-transfer resistance  $R_{ct}$ . This is due to fact that KTpClPB acts as a charge compensating counter ion in the membrane and, thus, facilitates the process of ion charge transduction [31, 32].

#### Stability and repeatability of the prepared sensor

To investigate the stability and repeatability of the proposed sensor, a membrane (PVC/6-furfurylaminopurine-KTpClPB/GCE) was prepared and used to detect  $10^{-9}$  M cadmium in 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5) at a regular interval (7 days) over 28 days; the  $R_{ct}$  values show a relative standard deviation (RSD) of 4.1%; and the sensor retained 89.7% of the initial response after storage for 4 weeks in room temperature. The above results indicated the good stability and repeatability of the proposed sensor for potential applications.

#### Analytical performances in real samples

To illustrate the application of our sensor in real samples, a membrane (PVC/6-furfurylaminopurine- KTpClPB) was

New selective modified glassy carbon electrode based on 6-furfurylaminopurine ligand for ...

**Table 1** Fitting data for 6-furfurylaminopurine-KTpClPB-based impedimetric sensor for different  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  concentrations

	[Ion]/M	CPE (Q) $\times 10^{-6}/\text{F}$	$R_f/\Omega$	$R_{ct}/\Omega$	$\Delta R_{ct}/\Omega$
$[\text{Cd}^{2+}]$	00	44.49	40.35	10,715	–
	$10^{-10}$	28.11	42.70	3261	7454
	$10^{-9}$	26.69	40.22	1274	9441
	$10^{-8}$	24.10	43.58	870.1	9844.9
	$10^{-7}$	22.86	38.27	572	10,143
	$10^{-6}$	22.35	43.19	284.6	10,430.4
$[\text{Cu}^{2+}]$	00	35.43	42.83	5405	–
	$10^{-10}$	28.63	40.74	2282	3123
	$10^{-9}$	26.64	37.29	1724	3681
	$10^{-8}$	25.50	34.48	1434	3971
	$10^{-7}$	25.39	40.11	1067	4338
	$10^{-6}$	23.28	36.43	354.2	5050.8
$[\text{Pb}^{2+}]$	00	33.62	47.61	14,947	–
	$10^{-10}$	29.90	58.35	12,591	2356
	$10^{-9}$	28.80	57.81	12,178	2769
	$10^{-8}$	27.94	54.40	12,290	2657
	$10^{-7}$	27.20	57.67	11,698	3249
	$10^{-6}$	26.60	58.65	11,750	3197
$[\text{Zn}^{2+}]$	00	33.08	59.57	5398	–
	$10^{-10}$	27.59	67.50	4669	729
	$10^{-9}$	23.83	60.47	3391	2007
	$10^{-8}$	22.01	63.86	3233	2165
	$10^{-7}$	22.14	60.72	3036	2362
	$10^{-6}$	20.75	58.25	2644	2754

applied to detect  $\text{Cd}^{2+}$  in real water from the river of Hammam Salhine in Khenchela-Algeria. The performance of the sensor was evaluated by the standard addition method combined with EIS. The concentration of  $\text{Cd}^{2+}$  obtained by the developed sensor was validated against ICP-MS as a reference method on the same water samples. The results (Table 4) obtained from the developed sensor show agreement with those obtained by the ICP-MS method.

## Conclusion

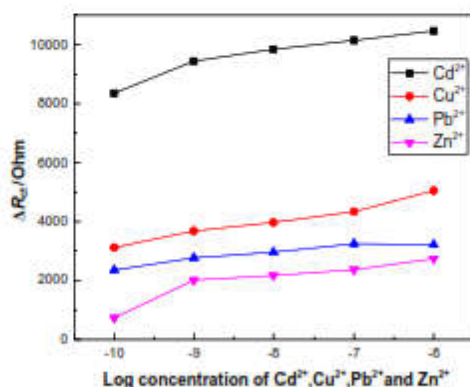
In this work, a glassy carbon electrode functionalized with PVC-6-furfurylaminopurine membrane was used for the detection of cadmium by electrochemical impedance spectroscopy technique. The impedance analysis was performed with an equivalent circuit model. This study has shown that the proposed sensor was highly selective to  $\text{Cd}^{2+}$  over other metal ions and exhibits a low limit of detection (LOD) of  $3.96 \times 10^{-10}$  M with a linear range from  $10^{-9}$  to  $10^{-6}$  M. In addition, the developed electrode displayed a good stability and repeatability. Moreover, the functionalized sensor described in this research will facilitate the determination of cadmium in real water samples. Finally, the new sensor can be considered as green with good analytical performance and environment-friendly characteristics.

## Experimental

All chemical reagents used in this work were obtained from sigma Aldrich and employed without further purification. Stock solutions of  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  diluted as required, dioctyl sebacate (DOS), polyvinyl chloride (PVC), tetrahydrofuran (THF), 6-furfurylaminopurine, potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate (KTPClPB). The supporting electrolyte was 0.1 M acetate buffer solution (pH 4.5). All solutions were prepared with distilled water and all experiments were carried out at room temperature without removing oxygen.

## Apparatus

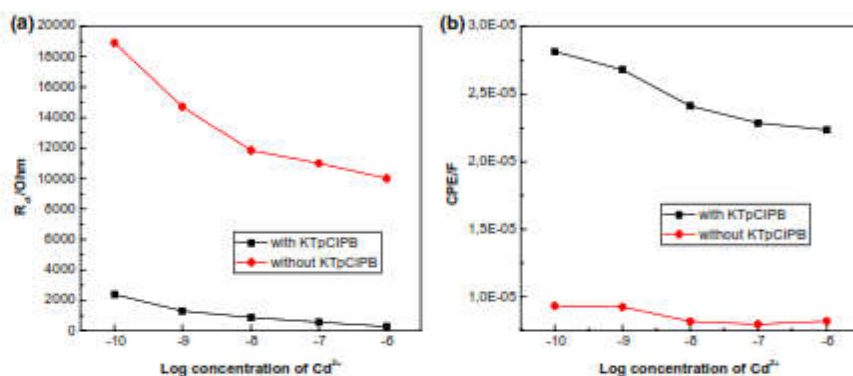
Electrochemical measurements were carried out using SP-300 EC-Lab potentiostat (Bio-Logic Science Instruments) controlled by EC-Lab software (version 10.40). A conventional three-electrode cell containing glassy carbon electrode (GCE) as the working electrode with a diameter of 2.0 mm, a counter electrode made of platinum, and a



**Fig. 5** Variation of the charge transfer resistance ( $\Delta R_{ct}$ ) as function of the four metals concentration logarithm

**Table 2** The limit of detection (LOD) and linear range of the sensor compared with published  $\text{Cd}^{2+}$  electrochemical sensors

Electrochemical platform	Technique	Detection limit /M	Linear range /M	References
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -GO nanocomposite modified AuE	DPV	$2.8 \times 10^{-9}$	$0.02 \times 10^{-6}$ – $0.9 \times 10^{-6}$	[21]
AuNPs/CNFs	SWASV	$10^{-7}$	$0.1 \times 10^{-6}$ – $1.0 \times 10^{-6}$	[22]
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan/GCE	SWASV	$3.92 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-6}$ – $1.7 \times 10^{-6}$	[23]
PET-SPE	EIS	$10^{-9}$	$0$ – $50 \times 10^{-6}$	[24]
MWCNT tower-based GCE	SWASV	$2.5 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-6}$ – $8 \times 10^{-6}$	[25]
Complexing polymer films	SWASV	$5 \times 10^{-7}$	$10^{-7}$ – $10^{-3}$	[26]
AuNPs/GC by laser ablation in liquid	DPASV	$3 \times 10^{-7}$	$0$ – $1.4 \times 10^{-6}$	[27]
Carbon nanotube thread	SWASV	$1.9 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$ – $4.5 \times 10^{-6}$	[28]
PVC/6-furfurylaminopurine- KTpCIPB	EIS	$3.96 \times 10^{-10}$	$10^{-9}$ – $10^{-6}$	This work

**Fig. 6** Variation of **a** the resistance and **b** the capacitance of 6-furfurylaminopurine membrane against  $\text{Cd}^{2+}$  concentration with and without addition of KTpCIPB**Table 3** Fitting data for the functionalized glassy carbon electrode for different  $\text{Cd}^{2+}$  concentrations ( $R_{ct}$ : charge transfer resistance, CPE constant phase element) with and without addition of KTpCIPB

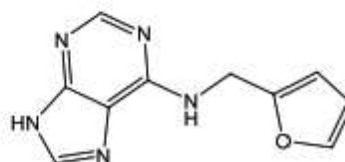
Membrane composition	$[\text{Cd}^{2+}]/\text{M}$	$R_{ct}/\text{k}\Omega$	CPE (Q) $\times 10^{-5}/\text{F}$
Membrane without KTpCIPB	$10^{-10}$	18.913	9.34
	$10^{-9}$	14.720	9.26
	$10^{-8}$	11.853	8.20
	$10^{-7}$	11.000	7.98
	$10^{-6}$	10.011	8.22
Membrane with KTpCIPB	$10^{-10}$	3.261	28.11
	$10^{-9}$	1.274	26.69
	$10^{-8}$	0.870	24.10
	$10^{-7}$	0.572	22.86
	$10^{-6}$	0.285	22.35

reference electrode based on Ag/AgCl. All electrochemical measurements were carried out in a 20  $\text{cm}^3$  cell.

**Table 4** Comparison of cadmium concentrations ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) in water samples detected using ICP-MS and the proposed EIS method ( $n=4$ )

Sample	ICP-MS	EIS	
		Found	RSD/%*
River water	$0.02 \pm 0.39$	$0.015 \pm 0.09$	6.15

\*RSD relative standard deviation

**Fig. 7** Structure of 6-furfurylaminopurine

### Membrane preparation

The polymeric membrane was obtained from dissolving: 6 mg of 6-furfurylaminopurine Fig. 7, 32 mg of PVC, 4 mg of additive (KTPClPB), and 58 mg of plasticizer (DOS) in 7 cm<sup>3</sup> of tetrahydrofuran at room temperature [31, 33, 34].

**Acknowledgments** This work was supported by the Laboratory of Sensors, Instrumentations and Process (LCIP), Institute of Science and Technology, University of Khenchela, Algeria.

### References

- Radovanović M, Vasiljević D, Krstić D, Antić I, Korzhyk O, Stujanović G, Škrbić BD (2019) *Comput Electron Agric* 166:105001
- Bansod B, Kumar T, Thakur R, Rama S, Singh I (2017) *Biosens Bioelectron* 94:443
- Cui L, Wu J, Ju H (2015) *Biosens Bioelectron* 63:276
- Sneddon J, Vincent MD (2008) *Anal Lett* 41:1291
- Ferreira SL, de Andrade JB, Maria Das Graças AK, Pereira MD, Lemos VA, dos Santos WN, de Medeiros RF, Souza AS, Ferreira HS, da Silva EG (2007) *J Hazard Mater* 145:358
- Pyrzyńska K (2007) *Crit Rev Anal Chem* 37:39
- Davis AC, Wu P, Zhang X, Hou X, Jones BT (2006) *Appl Spectrosc Rev* 41:35
- Lewen N, Mathew S, Schenkenberger M, Raglione T (2004) *J Pharm Biomed Anal* 35:739
- Pearson RG (1995) *Inorg Chim Acta* 240:93
- Pearson RG (1963) *J Am Chem Soc* 85:3533
- Mehrzaad J, Rajabi M (2011) *Afr J Biotechnol* 10:6304
- Chiu PC, Chan CC, Lin HM, Chiu HC (2007) *J Cosmet Dermatol* 6:243
- Novotná R, Popa I, Trávníček Z (2011) *Inorg Chim Acta* 365:113
- Štarha P, Trávníček Z, Henchel R, Popa I, Suchý P, Vančo J (2009) *J Inorg Biochem* 103:432
- Dernane C, Zazoua A, Kazane I, Jaffrezic N (2013) *Mater Sci Eng C* 33:3638
- Ghedir E, Baraket A, Kouchar S, Rabui S, Benounis M, Alcazer A, Strelkas A, Bamsells J, Zine N, Jaffrezic N, Errachid A (2018) *Proceedings* 2:1085
- Pauliukaite R, Ghica ME, Fatibello-Filho O, Brett CMA (2010) *Electrochim Acta* 55:6239
- Khanna S, Verma S (2014) *CrystEngComm* 16:6680
- Das M, Biswas A, Kundu BK, Mobin SM, Udayabhana G, Mukhopadhyay S (2017) *RSC Adv* 7:48569
- Tarine D, Golcu A (2012) *J Anal Chem* 67:144
- Gumpu MB, Veerapandian M, Krishnan UM, Rayappan JBB (2017) *Talanta* 162:574
- Zhang B, Chen J, Zhu H, Yang T, Zou M, Zhang M, Du M (2016) *Electrochim Acta* 196:422
- Zhou SF, Han XJ, Liu YQ (2016) *J Alloys Compd* 684:1
- Avuthu SGR, Narakathu BB, Eshkeiti A, Emamian S, Baziin BJ, Joyce M, Atashbar MZ (2014) Detection of heavy metals using fully printed three electrode electrochemical sensor. *SENSORS*, 2014 IEEE, Valencia, p 669
- Guo X, Yun Y, Shanov VN, Halsall HB, Heineman WR (2011) *Electroanalysis* 23:1252
- Pereira E, Rivas BL, Heitzman M, Moutet JC, Bucher C, Royal G, Aman ES (2011) *Macromol Symp* 304:115
- Xu X, Duan G, Li Y, Liu G, Wang J, Zhang H, Dai Z, Cui W (2014) *ACS Appl Mater Interfaces* 6:65
- Zhao D, Guo X, Wang T, Alvarez N, Shanov VN, Heineman WR (2014) *Electroanalysis* 26:488
- Noroozi M, Keypour H (2017) *RSC Adv* 7:39118
- Piao MH, Yoon JH, Jeon G, Shim YB (2003) *Sensors* 3:192
- Gupta VK, Singh AK, Gupta B (2007) *Anal Chim Acta* 583:340
- Gupta VK, Pal MK, Singh AK (2009) *Anal Chim Acta* 631:161
- Ebdelli R, Rouis A, Miika R, Bonnamour I, Jaffrezic N, Ben Ouada H, Davenas J (2011) *J Electroanal Chem* 661:31
- Hirata H, Higashiyama K (1972) *Talanta* 19:391

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.