

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abbès LAGHROUR – Khenchela

Institut des Sciences et Technologies

Département des Sciences de la Matière



N°: .....

## THÈSE DE DOCTORAT

Pour l'obtention du diplôme de doctorat (LMD)

**Filière :** Chimie

**Spécialité :** Chimie, Physique de la Matière condensée

**Session :** 2020/2021.

### Intitulée :

**Elaboration de capteurs et de nanocapteurs électrochimiques à base de membranes sélectives pour la détection des nitrates dans les eaux**

**Soutenue par : Hanane KATTAR**

**Membres de jury :**

<b>Dr. Benlecheb Tahar</b>	<b>Président</b>	<b>U.Khenchela</b>
<b>Prof. Messaoud Benounis</b>	<b>Directeur de thèse</b>	<b>U.Khenchela</b>
<b>Prof. Kherrat Rochdi</b>	<b>Examineur</b>	<b>U. Annaba</b>
<b>Prof. Benali-Cherif Nourredine</b>	<b>Examineur</b>	<b>U. Constantine</b>
<b>Dr. Nedjar Zohir</b>	<b>Examineur</b>	<b>U.Khenchela</b>
<b>Dr. Golea Lynda</b>	<b>Examinatrice</b>	<b>U.Khenchela</b>

**Présentée, le: 08/04/2021**

Je remercie tout d'abord notre dieu qui m'adonné la force et la  
puissance pour terminer ce modeste travail

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

A ma très chère mère, qui me donne toujours du courage et qui  
n'a jamais cessé de prier pour moi. A la mémoire de mon père  
que dieu est pitié de son âme et l'accueille dans son vaste  
paradis

A tous ceux que j'aime et je respecte.

À mon mari et mes filles

A mes Frères et à leurs enfants

A ma sœur et à ses enfants

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers.....

Je tiens à vous remercier infiniment "ALLAH "

Ce travail de thèse a été réalisé principalement au sein du Laboratoire des Capteur, 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, en collaboration avec le laboratoire suivant:

- Laboratoire de Physique et Chimie des Interfaces, Faculté des Sciences de Monastir, Tunisie sous la direction de Monsieur **BERHOUMI Houcine**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Monastir et **TOUNSI MONCEF**.
- Je tiens, tout d'abord, à remercier très sincèrement 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 et pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués ainsi que pour sa gentillesse.
- Je remercie vivement Monsieur **BERHOUMI Houcine** de m'avoir accueilli durant un mois de stage au sein de son équipe et de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions.
- Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **BENLECHEB Tahar** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour avoir présidé mon jury de thèse.
- Je suis très reconnaissante à Monsieur **KHERRAT Rochdi**, Professeur à l'université d'Annaba, Monsieur **BENALI-CHERIF Nourredine** Professeur à l'université de Constantine, Monsieur **NEDJAR Zohir** Professeur à l'université de Khenchela, Mme **GOLEA Lynda** Professeur à l'université de Khenchela, d'avoir eu la gentillesse d'accepter de juger ce travail et de participer au jury.
- Je tiens à remercier tous mes amis pour leurs encouragements.
- Enfin, mes remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci

Introduction générale.....	XV
----------------------------	----

## ***Chapitre 1: Généralités sur les Nitrates***

1.1. Introduction.....	01
1.2. Propriétés physico-chimiques, utilisations et sources de contamination.....	01
1.3. Exposition.....	02
1.3.1. Eaux.....	02
1.3.2. Aliments.....	03
1.3.3. Air.....	03
1.4. Contributions relatives à l'apport.....	04
1.5. Effets sur la santé.....	04
1.5.1. Métabolisme.....	04
1.5.2. Méthémoglobinémie.....	05
1.5.3. Pouvoir cancérogène.....	08
1.5.4. Pouvoir mutagène.....	10
1.5.5. Effets sur la reproduction et la tératogénicité.....	11
1.5.6. Autres effets.....	11
1.5.7. Classification et évaluation.....	12
1.6. Conclusion.....	13

## ***Chapitre 2 : Capteurs électrochimiques à appliqués***

### ***pour la détection des polluants chimiques***

2.1. Introduction.....	21
2.2. Généralités sur les capteurs .....	21

2.2.1. Définition d'un capteur chimique.....	21
2.2.2. Structure d'un capteur.....	22
2.2.3. Grandeurs d'influence.....	23
2.2.4. Paramètres caractéristiques des capteurs.....	23
2.2.4.1. Etendue de mesure.....	23
2.2.4.1. a. Saturation et seuil.....	23
2.2.4.1. b. Etendue de mesure.....	24
2.2.4.2. Domaine de linéarité.....	25
2.2.4.3. Résolution – Précision.....	25
2.2.4.4. Rapidité - Temps de réponse.....	25
2.2.4.5. Fidélité.....	27
2.2.4.6. Précision.....	27
2.2.4.7. Sensibilité.....	27
2.3. Classification des capteurs électrochimiques.....	28
2.3. 1. Les capteurs potentiométriques.....	29
2.3. 2. Les capteurs conductimétriques.....	29
2.3. 3. Les capteurs ampérométriques.....	30
2.3. 4. Les capteurs impédimétriques.....	31
2.4. Domaine d'application des capteurs.....	32
2.5. Détection des polluants chimiques.....	33
2.5.1. Détecter le Fer .....	33
2.5.2. Détecter le Zinc.....	34
2.5.2.1. Elaboration d'un capteur à base de Carbone Vitreux modifié .....	35
2.5.2.1. a. Dépôt électrochimique de 4-nitrophényle et de 4- aminophényle	35
2.5.2.1. b. Modification de l'électrode AP-GC par EDTA.....	35
2.5.2.2. Influence du pH de l'électrolyte support .....	36

2.5.3. Détecter l'orthophosphate $\text{HPO}_4^{2-}$ .....	36
2.5.4. Détecter le sulfate $\text{SO}_4^{2-}$ .....	38
2.6. Conclusion.....	40

### ***Chapitre 3:Techniques d'analyses électrochimiques***

3.1. Introduction.....	44
3.2. Techniques d'analyses électrochimiques.....	44
3.2.1. Voltamétrie cyclique (VC) .....	44
3.2.1.1. Expressions mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge.....	48
3.2.1.2. Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes.....	49
3.2.1.3. Facteurs influençant la vitesse d'une réaction électrochimique et du courant.....	50
3.2.1.4. Application de la voltammétrie cyclique dans le domaine des capteur chimiques.....	51
3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	52
3.2.2.1. Généralités.....	52
3.2.2.2. Théorie.....	53
3.2.2.3. Equilibre du système.....	54
3.2.2.4. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte.....	56
3.2.2.5. Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	59
3.2.3. Voltamétrie différentielle à onde carrée (SWV).....	60
3.2.3.1. Application de la Voltamétrie différentielle à onde carrée.....	62
3.3. Conclusion.....	62

---

***Chapitre 4 : Elaboration de capteurs et de nanocapteurs électrochimiques pour la détection des Nitrates dans les eaux***

4.1. Introduction.....	72
4.2. Procédure expérimentale.....	72
4.2.1. Matériel électrochimique.....	72
4.2.2. Techniques électrochimiques.....	73
4.2.3. Réactifs.....	73
4.2.4. Préparation de l'électrode de carbone vitreux.....	74
4.2.5. Définition de l'ionophore tétra dodécyl ammonium (TDAN).....	74
4.2.6. Modification de la surface d'électrode de carbone vitreux.....	75
4.2.6. a. Dépôt électrochimique de la membrane.....	75
4.2.7. Détection des ions Nitrate par la Voltamétrie cyclique.....	76
4.3. Résultats et discussions.....	76
4.3.1. Effet des plastifiants.....	76
4.3.2. Caractérisation de la surface de CV : TDAN+DOS et TDAN+DBP par VC...	77
4.3.3. Sensibilité et limite de détection .....	78
4.3.4. Étude de la sélectivité du capteur de nitrate.....	80
4.3.5. Application des capteurs TDAN + DOS et TDAN + DBP à l'analyse des échantillons réels.....	82
4.3.6. Détection de nitrate par des nanoparticules d'Or (AuNPs).....	83
4.4. Conclusion.....	84
Conclusion Générale.....	87
Perspectives.....	88

<b>Figure 2.1:</b> Principe d'un capteur.....	21
<b>Figure 2.2 :</b> Structure d'un capteur.....	22
<b>Figure 2.3 :</b> Courbe d'étalonnage du capteur.....	24
<b>Figure 2.4 :</b> Domaine de linéarité du capteur.....	25
<b>Figure 2.5 :</b> Définition du temps de réponse à n%.....	26
<b>Figure 2.6 :</b> Allure de la réponse d'un système rapide.....	26
<b>Figure 2.7 :</b> Allure de la réponse d'un système lent.....	26
<b>Figure 2.8 :</b> Principe de la transduction conductimétrique.....	30
<b>Figure 2.9 :</b> Principe de la transduction ampérométrique.....	31
<b>Figure 2.10 :</b> Schéma du principe impédimétrique.....	32
<b>Figure 2.11 :</b> Structure de l'ionophore de TTA.....	34
<b>Figure 2.12 :</b> Dépôt électrochimique de l'EDTA sur l'électrode de surface CV.....	36
<b>Figure 2.13 :</b> Schéma de la plateforme de détection rGO / ferritine pour détection HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	38
<b>Figure 3.1 :</b> Cellule à trois électrodes et notation utilisées pour les différentes électrodes.....	45
<b>Figure 3.2 :</b> Programmation en tension utilisée en voltamétrie cyclique pour obtenir le voltamogramme de la figure 3.3 .....	46
<b>Figure 3.3:</b> voltamogramme cyclique d'une solution 6.0 mM en K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> et 1.0M en KNO <sub>3</sub> .....	47
<b>Figure 3.4 :</b> Différentes étapes d'une réaction électrochimique générale .....	51
<b>Figure 3.5 :</b> Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.....	52

<b>Figure 3.6:</b> Représentation d'un nombre complexe dans l'espace à deux dimensions...	60
<b>Figure 3.7:</b> Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation.....	55
<b>Figure 3.8 :</b> Représentation graphique des diagrammes :(a) de Nyquist,et (b) de Bode.....	58
<b>Figure 3.9 :</b> Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion .....	59
<b>Figure 3.10 :</b> Variation de potentiel en fonction du temps d'un voltamogramme à onde carrée.....	60
<b>Figure 3.11 :</b> Voltamogramme à onde carrée pour un système réversible, $I_c$ , $I_f$ et $\Delta I$ représentent respectivement, le courant aller(A), le courant retour(B) et le rapport entre les deux courants $I_c$ , $I_f$ (C).....	61
<b>Figure 4.1:</b> Montage expérimental.....	73
<b>Figure 4.2 :</b> Structure chimique de l'ionophore TDAN.....	74
<b>Figure 4.3 :</b> Schéma présentant les étapes de formation de dépôt par dip coating.....	75
<b>Figure 4.4:</b> Voltammogrammes cycliques de TDAN + DOS dans 0,01 M de PBS en présence de différentes concentrations de nitrate: $10^{-4}$ M à $10^{-10}$ M à pH 7.....	77
<b>Figure 4.5:</b> Voltammogrammes cycliques de TDAN + DBP dans 0,01 M de PBS en présence de différentes concentrations de nitrate: $10^{-4}$ M à $10^{-10}$ M à pH 7.....	78
<b>Figure 4.6 :</b> Courbe d'étalonnage pour les ions $\text{NO}_3^-$ dans une solution tampon PBS à pH 7 pour le capteur TDAN+DOS.....	79

**Figure 4.7 :** Courbe d'étalonnage pour les ions  $\text{NO}_3^-$  dans une solution tampon PBS à pH 7 pour le capteur TDAN+DBP..... 80

**Figure 4.8 :** Courbes de voltamogrammes cycliques de sensibilité de capteur TDAN+DOS aux ions : a)  $\text{NO}_3^-$ , b)  $\text{Cl}^-$ , dans un tampon  $\text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$  pH 7..... 81

**Figure 4.9 :** Courbes de voltamogrammes cycliques de sensibilité de capteur TDAN+DBP aux ions : a)  $\text{NO}_3^-$ , b)  $\text{Cl}^-$ , dans un tampon  $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$  pH 7..... 81

**Figure 4.10 :** Courbes d'étalonnage de CV des capteurs : (a) TDAN+DOS et (b) TDAN+DBP de nitrate, (c) TDAN+DOS et (d) TDAN+DBP de Chlore dans une solution tampon PBS pH 7..... 82

**Figure 4.11 :** Voltamogrammes cycliques de TDAN + DOS + (AuNPs) dans 0,01 M PBS en présence de différentes concentrations de nitrate:  $10^{-4}$  M à  $10^{-9}$  M à pH7..... 83

**Figure 4.12 :** Voltamogrammes cycliques de TDAN + DBP + (AuNPs) dans 0,01 M PBS en présence de différentes concentrations de nitrate:  $10^{-1}$  M à  $10^{-6}$  M à pH7..... 84

## *Liste des tableaux*

---

<b>Tableau 2. 1 :</b> Caractéristiques de réponse des électrodes sélectives aux ions sulfate.....	40
<b>Tableau 4.1 :</b> Effets des plastifiants sur l'électrode sélective aux $\text{NO}_3^-$ à base de Tétradodécyl Ammonium de nitrate.....	76
<b>Tableau 4.2 :</b> Comparaison de performances des capteurs TDAN+DOS et TDAN+DBP avec la littérature.....	79
<b>Tableau 4.3 :</b> Application des capteurs TDAN + DOS et TDAN + DBP pour la détection des ions $\text{NO}_3^-$ dans les eaux réels.....	83
<b>Tableau 4.4 :</b> détermination de la limite de détection (LOD) du nitrate à l'aide de nanoparticules d'Or(AuNPs) .....	84

## *Liste des acronymes et symboles*

---

### *Acronymes*

<b>PNR</b>	Projet National de Recherche
<b>LCIP</b>	Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés
<b>CV</b>	Carbone Vitreux
<b>SWV</b>	Voltamétrie à Onde Carrée
<b>VC</b>	Voltamétrie Cyclique
<b>SCE</b>	Electrode au Calomel Saturé
<b>PBS</b>	Tampon de Phosphate
<b>LOD</b>	Limite De Détection
<b>CV</b>	Carbone Vitreux
<b>PVC</b>	Chlorure de polyvinyle
<b>DOS</b>	bis (2-etheylhexyl) sebcate
<b>DBP</b>	di-butyl phthalate
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	Nitrate de sodium
<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	potassium dihydrogen phosphate
<b>K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></b>	potassium phosphate dibasic
<b>THF</b>	tetrahydrofurane
<b>TDAN</b>	Tetradodecyl Ammonium Nitrate
<b>AuNPs</b>	Nanoparticules d'Or

## Liste des acronymes et symboles

### Symboles

A	Aire de l'électrode
C	Concentration de l'espèce en solution
C <sub>dl</sub>	Capacité double couche
C <sub>Ox</sub>	Concentrations des espèces en solution
C <sub>red</sub>	Concentrations des espèces réduites en solution
E <sub>0</sub>	Potentiel standard
E <sub>eq</sub>	Potentiel d'équilibre
F	Constante de Faraday
I	Intensité du courant
I <sub>c</sub>	Courant capacitif
I	Courant faradique
R <sub>s</sub>	Résistance d'électrolyte
R <sub>tc</sub>	Résistance de transfert de charge
R <sub>sol</sub>	Résistance de solution
Z	Impédance
j	Nombre complexe
ω	Pulsation
Z <sub>img</sub>	Impédance imaginaire
Z <sub>re</sub>	Impédance réelle.
$I_{p_c}, I_{p_a}$	Courant de pic cathodique et anodique
$E_{P_c}, E_{P_a}$	Potentiel de pic cathodique et anodique
$E_{P_c/2}, E_{P_a/2}$	Potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique
$\Delta E_p$	Différence de potentiel entre $E_{P_c}$ et $E_{P_a}$
K <sub>s</sub>	Constante de vitesse
A	Coefficient de transfert
D	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)
V	Vitesse de balayage (V/s)
N	Nombre d'électron
J	Densité de courant (A/cm <sup>2</sup> )
$K_a, K_c$	Constant de vitesse (Cm/s).
G	Conductance (S)
L	longueur de la section (Cm)

## Introduction générale

L'eau est indispensable à toute forme de vie terrestre. C'est un élément unique et multiforme (liquide, solide ou gazeuse) et qui est en permanence renouvelé grâce à l'évaporation, aux précipitations, et aux infiltrations aux sols.

L'industrie utilise très largement l'eau (production d'énergie, refroidissement, fabrication, lavage...).

Sur notre planète, 0,025 % seulement de l'eau douce est facilement accessible et exploitable. Tandis que l'eau salée constitue 97 % au moins des ressources en eau. L'eau donc, une ressource renouvelable menacée en permanence par des pollutions qui peuvent être d'origine accidentelle tels que les naufrages occasionnant des marées noires, d'origine agricole ; comme l'emploi croissant d'engrais et de pesticides, d'origine industrielle (risque de pollutions chimiques, toxiques ou de rejets d'effluents radioactifs, associés au phénomène de caléfaction), d'origine automobile (liée à la pollution de l'air par contamination des précipitations) et/ou d'origine démographique où l'extension de l'habitat participe à l'accroissement des rejets d'eaux usées. Parmi les principaux polluants de l'eau, citons **l'azote sous forme de Nitrates et de phosphates, les pesticides, les hydrocarbures**, les bactéries provenant des excréments animaux ou humains, **les métaux lourds, les déchets plastiques et les résidus médicamenteux**.

Les Nitrates sont des sels de l'acide nitrique, considérés comme des composés azotés naturels de formule chimique  $\text{NO}_3^-$  (Ion Nitrate) et qui sont présents dans tous les écosystèmes. Ils sont essentiels à la croissance des végétaux qui les puisent dans le sol, mais qui peuvent devenir néfastes pour les plantes et les animaux s'ils sont trop abondants. Les Nitrates entrent dans la composition des engrais chimiques et naturels (fumiers). Ces composés s'entraînent facilement par les eaux de pluie, de drainage, de ruissellement ou d'infiltration. A titre informatif, la concentration maximale acceptable (CMA) de Nitrate dans l'eau potable est de 16 mg/L [1].

Le besoin en détecteurs sensibles et sélectifs aux Nitrates est d'une importance cruciale. Ce besoin qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans tous les domaines (environnemental, industriel, alimentaire, pharmaceutique, médical, et sécurité domestique...etc) a incité les scientifiques à développer des techniques électrochimiques d'analyse et de détection de ces substances de plus en plus performantes.

## Introduction générale

---

Au cours de ces dernières années, l'élaboration de capteurs chimiques et biocapteurs enzymatiques a suscité une attention suite au grand nombre de travaux impliquant l'utilisation d'ionophores chimiques et d'enzymes. Leur contribution permet d'élargir l'application de ces (bio)capteurs dans des domaines différents, surtout dans le domaine de la protection de l'environnement et la détection des polluants.

En égard, à leur sélectivité, à leur sensibilité de détecter des polluants, faible coût, possibilité d'utilisation sur site, et à leur rapidité ; les capteurs constituent des matériaux de choix dans le monitoring environnemental et la détection des polluants. Pour ces raisons, l'exigence d'élaborer des capteurs a considérablement augmenté. Cette exigence est essentiellement due aux considérations environnementales, de sécurité, de contrôle de procédé ou de diagnostic médical rapide. Les capteurs sont en général constitués d'une partie sélective (couche sensible) et d'un système transducteur transformant en signal électrique les modifications physicochimiques induites par les interactions se produisant dans la couche sensible [2].

Ces travaux de thèse faisant partie d'un projet national de recherche (PNR) [3-4] accordent une importance particulière au suivi permanent d'une grande sensibilité de détecter le Nitrate à l'état de traces et de mesurer ses concentrations à très faible échelle dans les solutions et dans le milieu réel, avec une haute sélectivité vis-à-vis cet ion parmi les autres polluants.

De ce fait, l'objectif de notre travail était de développer des capteurs électrochimiques dédiés à la détection des Nitrates dans les eaux. Deux capteurs sélectifs aux ions Nitrate ont été mis en place, et qui se sont élaborés à partir d'une membrane à base d'un ionophore spécifique appelé le Tétradodecyl Ammonium de Nitrate (TDAN) combiné à différents plastifiants nommant le bis (2-éthylhexyl) sébcate et le di-butyl phthalate (DOS et DBP respectivement), et son application sur une électrode classique de Carbone vitreux. Par la suite, l'utilisation des nanoparticules d'Or dans la même membrane a fait aussi l'objet de notre étude. L'élaboration des capteurs a été réalisée principalement au sein du Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés (LCIP) de l'Université de Khenchela (Algérie) en collaboration avec le Laboratoire de Physique et Chimie des Interfaces (LIMA) (Université de Monastir, Tunisie).

Cette thèse a été organisée sur quatre chapitres.

Le premier chapitre a été consacré aux généralités sur les eaux et leur pollution par les Nitrates.

Le deuxième chapitre est subdivisé en deux parties; la première présente une

# Introduction générale

---

étude générale sur les capteurs électrochimiques. Et la deuxième partie est sur les capteurs à base d'une électrode de Carbone vitreux appliqué à la détection des anions.

Dans le troisième chapitre, les bases théoriques des techniques d'analyses y sont présentées, citant la Spectroscopie d'impédance électrochimique, la Voltamétrie cyclique, la Voltamétrie à onde carrée et la Conductimétrie.

Enfin dans le quatrième chapitre, nous présenterons nos capteurs électrochimiques spécifiques à la détection des Nitrates à base de Tétradodecyl Ammonium de Nitrate (TDAN) et de deux plastifiants (DOS et DBP) en utilisant une électrode de Carbone vitreux. La faisabilité de la détection du Nitrate par ces capteurs électrochimiques incorporant des nanoparticules d'Or (AuNPs) a été également mise à l'épreuve. Les résultats de ces travaux, l'influence des interférents, la sensibilité, la sélectivité, la limite de détection et les tests réels sont aussi étudiés.

Nous allons finir cette thèse par une conclusion générale en récapitulant les démarches, les résultats importants et les perspectives.

## Références bibliographiques

- [1] [https://www.wqa.org/Portals/0/Technical/Technical%20Fact%20Sheets/2014\\_Nitrate Nitrite.pdf](https://www.wqa.org/Portals/0/Technical/Technical%20Fact%20Sheets/2014_Nitrate%20Nitrite.pdf)
- [2] Benoit Torbiero, Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, NSA de Toulouse, 2006. Français. < tel-00126683 > (<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00126683>).
- [3] M. Benounis, Elaboration de nouveaux capteurs appliqués au contrôle et l'analyse des métaux lourds dans l'eau, Projet PNR 4/u40/4264, 2011-2013
- [4] M. Benounis, Capteurs chimiques pour la détection des polluants chimiques dans l'eau : application à la surveillance de qualité d'eau, Projet CNEPRU - E03520100012, 2010.
- .

### 1.1.Introduction

Les nitrates sont des sels de l'acide nitrique. Ce sont des composés azotés naturels de formule chimique  $\text{NO}_3^-$

(Ion nitrate), présents dans tous les écosystèmes. Ils sont essentiels à la croissance des végétaux qui les puisent dans le sol, mais peuvent devenir néfastes pour les plantes et les animaux s'ils sont trop abondants. Ils entrent dans la composition des engrais chimiques et naturels (fumiers). Ce sont des composés facilement entraînés par les eaux de pluie, de drainage, de ruissellement ou d'infiltration. Dans l'eau potable, la concentration maximale acceptable (CMA) des Nitrates est de 50 mg/L.

- **Nom Chimique:** Nitrate
- **Formule Moléculaire:**  $\text{NO}_3^-$
- **Poids Moléculaire:** 62g/mol

La concentration maximale acceptable (CMA) de nitrate dans l'eau potable est de 50 mg/L.

### 1.2. Propriétés physico-chimiques, utilisations et sources de contamination

Le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et le nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) sont des ions naturels présents partout dans l'environnement. Ils sont tous les deux le produit de l'oxydation de l'azote (qui représente en gros 78 % de l'atmosphère) par les microorganismes dans les plantes, le sol ou l'eau et, dans une moindre mesure, par les décharges électriques comme la foudre [1].

Le nitrate est la forme oxydée de l'azote qui est la plus stable, mais il peut être réduit en nitrite, modérément réactif, par action microbienne. Leurs utilisations étendent sur le domaine agricole où ils sont très utilisés comme engrais minéraux, et plus de 400 millions de kilogrammes sont vendus chaque année au Canada [2].

Les nitrates sont également utilisés dans les explosifs, comme agents oxydants dans l'industrie chimique et comme agents de conservation. Les nitrites sont surtout utilisés comme agents de conservation, notamment dans les salaisons.

En raison de la stabilité relative de l'ion nitrate, la plupart des substances azotées de l'environnement ont tendance à se transformer en cet ion. Par conséquent, toutes les sources d'azote (notamment l'azote organique, l'ammoniaque et les engrais) devraient être considérées comme des sources potentielles de nitrates. Les sources de nitrates dans l'eau (en particulier

les eaux souterraines) comprennent les matières animales et végétales en décomposition, les engrais agricoles, le fumier, les eaux usées domestiques et les formations géologiques contenant des composés azotés solubles. [3], [4]

Les nitrites peuvent provenir d'un excès d'ammoniaque dans les réseaux de distribution d'eau potable, lorsqu'on utilise des chloramines comme désinfectant ou lorsqu'il s'en forme *in situ* à partir du chlore et d'ammoniaque. [5]

Les nitrates étant des sels très solubles dans l'eau, l'ion est très mobile dans les sols et pénètre dans la nappe phréatique lorsque sa quantité dépasse ce que les plantes peuvent utiliser. Dans des conditions anaérobies, le nitrate peut se dégrader en nitrite ou même se dénitrifier. [3] L'activité biologique des sols est très importante pour le devenir ultime du nitrate.

### 1.3. Exposition

#### 1.3.1. Eaux

Les concentrations du nitrate dans les eaux municipales canadiennes sont généralement inférieures à 5 mg/L. Ainsi, six seulement des 59 (10,2 %) réseaux de distribution d'eau du Nouveau-Brunswick échantillonnés à l'été 1983 avaient des concentrations de nitrate supérieures à 4,4 mg/L, et un seul des 59 (1,7 %) avait une concentration de nitrate supérieure à 44 mg/L. Cette étude a permis aussi de constater que les concentrations de nitrite de la plupart des réseaux municipaux étaient inférieures à 0,03 mg/L, dont la concentration mesurée la plus élevée ayant été de 0,3 mg/L.[6]

Lors d'une enquête effectuée en 1982 sur les réseaux de distribution d'eau de Nouvelle-Écosse, les concentrations de nitrate dans 70 % des échantillons d'eau brutes et traités de services d'eau municipaux, à 143 sites dans 69 localités, étaient inférieures à 0,05 mg/L, avec une valeur maximale étant de 2 mg/L.[7]

Les concentrations du nitrate dans les eaux de puits sont souvent supérieures à celles que l'on trouve dans les eaux de surface. En 1984, une étude dans une zone agricole du Nouveau-Brunswick, a révélé des concentrations de nitrate dépassant 44 mg/L dans environ 20 pour % des trois cents puits échantillonnés; il y avait aussi des variations saisonnières. La concentration de nitrite n'a dépassé 3,3 mg/L que dans un seul puits et à une seule période (contamination des eaux par le ruissellement d'eau et de purin en avril).[8]

Selon une étude d'Environnement Canada sur les eaux souterraines de la vallée du Fraser, en Colombie-Britannique, 60 % des puits (450 échantillons à 125 endroits) avaient des

concentrations de nitrate supérieures à 50 mg/L. La concentration maximale enregistrée a été de 182 mg/L. Les concentrations moyennes de nitrate dans les eaux souterraines de Colombie-Britannique semblent avoir augmenté graduellement de 1975 à 1990, en raison de l'augmentation de la population et d'une exploitation agricole intensive. [9]

La contamination des eaux souterraines par le nitrate a également été signalée en Ontario (jusqu'à 467 mg/L) [4] et au Manitoba (jusqu'à 1 063 mg/L). [10]

### 1.3.2. Aliments

Les légumes comme les betteraves, le céleri, la laitue, les radis et les épinards représentent 85 à 90 pour cent de l'apport alimentaire de nitrate chez les adultes, les concentrations dans ces aliments pouvant être de l'ordre de 1 700 à 2 400 mg/kg. [11]

Il peut également y avoir de petites quantités de nitrate dans le poisson et les produits laitiers comme le fromage. Les produits de boulangerie et les céréales, les betteraves, le maïs, les épinards et les feuilles de navet sont les principales sources de nitrite (de 2,0 à 4,0 mg/kg). Au Canada, la concentration de nitrate et de nitrite dans les salaisons diminue du fait de la réglementation concernant ces additifs alimentaires; [12] Aux États-Unis, on a estimé que les salaisons représentaient environ 10 pour cent de l'apport alimentaire de nitrate et de nitrite. [13]

L'apport alimentaire quotidien moyen au Canada a été évalué à 44,3 mg pour le nitrate et 0,50 mg pour le nitrite en se basant sur une enquête concernant les habitudes alimentaires. [14]

Cela se situe dans la partie inférieure de l'étendue estimative de l'Organisation mondiale de la santé (de 43 à 131 mg/jour) [15] et de l'Environmental Protection Agency des États-Unis (de 40 à 100 mg/jour). [13]

### 1.3.3. Air

La moyenne annuelle de la concentration de nitrates dans l'air ambiant était, en 1990, de 0,88  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dans 34 localités du Canada où avaient été installées 50 stations d'échantillonnage. [16]

D'après cela, l'apport quotidien de nitrates par inhalation se situerait à 18  $\mu\text{g}$  pour un adulte (volume respiratoire quotidien de 20  $\text{m}^3$ ) et 1,8  $\mu\text{g}$  chez un nourrisson (volume respiratoire quotidien de 2  $\text{m}^3$ ). Aux États-Unis on a estimé que l'apport de l'air serait de l'ordre de 25 à 70  $\mu\text{g}/\text{jour}$  pour un adulte.

### 1.4. Contributions relatives à l'apport

L'ingestion quotidienne totale de nitrates chez les adultes est estimée à 51 mg (44,3 mg provenant des aliments [14] et 6,8 mg de l'eau potable si l'on estime sa concentration de nitrate à 4,5 mg/L), soit 0,7 mg/kg p.c. pour un adulte de 70 kg. La contribution de l'air ambiant est négligeable par rapport à cela.

Chez les adultes, la source principale de nitrate et de nitrite est l'alimentation, à moins que les concentrations dans l'eau potable ne soient anormalement élevées. Dans les calculs ci-dessus de l'apport quotidien total, où l'on a considéré une concentration moyenne dans l'eau potable, les aliments représentent 87 % de l'apport et l'eau 13 pour cent. La consommation de 1,5 L d'eau contenant plus de 30 mg/L de nitrate porterait l'apport dû à l'eau à 50 % de l'apport quotidien total qui serait alors de 99 mg (44,3 mg provenant des aliments et 45 mg de l'eau).

Pour les nourrissons, l'eau utilisée pour la préparation des laits maternisés est généralement la principale source de nitrates. La consommation de 0,6 L d'eau contenant 4,5 mg/L de nitrate en apporterait 2,7 mg/jour, soit environ 0,7 mg/kg p.c. pour un nourrisson de 3 à 5 kg. Si la concentration dans l'eau était de 50 mg/L, l'apport pourrait être de 27 mg/jour, soit environ 7 mg/kg p.c. Les légumes comme les épinards, qui sont souvent introduits très tôt dans le régime alimentaire, peuvent aussi contribuer à l'ingestion de nitrate et de nitrite dans cette population.

### 15. Effets sur la santé

#### 1.5.1. Métabolisme

Le nitrate ingéré est facilement absorbé par la partie supérieure de l'intestin grêle et rapidement distribué dans tout l'organisme. Environ 25 % sont recirculés dans la salive, et 20 % environ de ce qui est contenu dans celle-ci sont transformés en nitrite par la microflore buccale. [12] Si le pH de l'estomac est élevé (par ex : chez les nourrissons où l'acidité gastrique est faible), les bactéries réductrices prolifèrent et le nitrate se trouve converti en nitrite. [17] La production de nitrite augmente avec l'âge [18] et est stimulée par les infections bactériennes provoquant la diarrhée. [17]

Le nitrite est facilement absorbé dans l'estomac et dans l'intestin grêle. Dans l'estomac il peut réagir avec les amines secondaires et tertiaires, présentes dans les aliments comme le fromage ou la viande, pour former des composés N-nitrosés. [19]

L'estomac est le siège d'une synthèse endogène du Nitrate, estimée à environ 62 mg/jour. [5] Cette synthèse augmente considérablement pendant les infections gastro-intestinales et, selon le type d'infection, on peut observer également la synthèse de grandes quantités de nitrites.

Chez les humains, le nitrate ne semble pas se concentrer dans les glandes mammaires. [20] Des études de laboratoire ont permis de prouver la migration transplacentaire du nitrite chez le rat.[21]

Dans les conditions normales, de 80 à 100 % du Nitrate ingéré par les nourrissons sont excrétés dans l'urine. Chez l'adulte, l'excrétion urinaire est de l'ordre de 60 à 65 % de la quantité ingérée, le reste étant éliminé sous forme d'ammoniaque ou d'urée. [15], [22] Normalement, on ne trouve pas de nitrite dans l'urine.

### 1.5.2.Méthémoglobinémie

On pense que la toxicité du nitrate est due à sa réduction en nitrite. La méthémoglobinémie, l'effet toxique le plus couramment signalé de l'ingestion d'eau potable contaminée par des nitrates, est un état résultant de l'oxydation (par le nitrite) du fer réduit,  $Fe^{2+}$ , présent dans l'hémoglobine, le véhicule de l'oxygène dans le sang des mammifères, en fer oxydé,  $Fe^{3+}$ . La méthémoglobine (MetHb) est alors incapable de fournir son oxygène aux tissus, en raison de la valeur élevée de sa constante de dissociation.[3]

Le taux normal de MetHb dans le sang humain est de l'ordre de 1 à 3 %. On note une réduction dans le transport d'oxygène lorsque la concentration de MetHb atteint 10 % ou plus. Les symptômes sont la cyanose et, aux concentrations de MetHb de 80 % ou plus, l'asphyxie et la mort. Les nourrissons de moins de trois mois sont plus susceptibles à la méthémoglobinémie que les plus vieux, les enfants et la plupart des adultes, à l'exception des femmes enceintes et des personnes atteintes de carences génétiques en glucose-6-phosphate-déshydrogénase ou en méthémoglobine-réductase. Les raisons de la plus grande susceptibilité des jeunes nourrissons sont que l'hémoglobine fœtale est plus facilement oxydable, que l'activité de la méthémoglobine-réductase est plus faible, que la capacité de production d'acide gastrique est incomplètement développée et qu'ils sont plus sujets aux gastro-entérites, ces

deux dernières caractéristiques facilitant la transformation du nitrate en nitrite par les bactéries réductrices du Nitrate.[23]

Entre 1945 et 1970, quelque 2 000 cas de méthémoglobinémie ont été signalés dans la littérature mondiale. [25] Trois études antérieures (aux États-Unis en 1951, dans 14 pays en 1962 et en Allemagne en 1964), ont permis de constater que les cas signalés étaient principalement chez des nourrissons de moins de trois mois et qu'ils étaient associés à des concentrations de nitrate dans l'eau dépassant 100 mg/L. [15] Selon les données épidémiologiques de l'étude de 1951, aucun cas de méthémoglobinémie n'a été signalé aux États-Unis dans des endroits où la concentration de nitrate dans l'eau potable était inférieure à 45 mg/L. [24] Bien peu de cas (3,0 % et 4,4 %, respectivement) ont été signalés dans les études de 1962 et 1964 aux concentrations inférieures à 50 mg/L. Notons cependant que la concentration de nitrate dans l'eau était inconnue dans 32, 56 et 67 % des cas pour ces trois études, dans l'ordre donné, et que les infections bactériennes, qui augmentent beaucoup la synthèse endogène de nitrate et de nitrite, n'ont pas été considérées comme un facteur influant [15]

En Hongrie, de 1975 à 1977, il y a eu 190 cas de méthémoglobinémie, dont 94 % chez des nourrissons de moins de trois mois. La concentration de nitrate dans l'eau était supérieure à 100 mg/L dans 92 % des cas et entre 40 et 100 mg/L dans les autres 8 %. [15] En 1982, 96 cas de méthémoglobinémie ont été signalés. Tous étaient associés à des puits privés et 92 % des patients avaient trois mois ou moins. Les concentrations de nitrate dans l'eau étaient supérieures à 100 mg/L dans 93 % des cas et comprises entre 40 et 100 mg/L dans les autres 7 %.[15]

La prévalence de la méthémoglobinémie subclinique (<10 % de MetHb) chez les nourrissons et son lien avec la concentration de nitrate dans l'eau potable ont également été étudiés. Une étude sur 256 nourrissons californiens de moins de six mois n'a révélé aucun lien entre la fréquence de taux élevés de MetHb et l'ingestion de nitrate, calculée en fonction de l'ingestion et de la concentration mesurée dans l'eau de puits (qui, à l'occasion, pouvait dépasser 44 mg/L) et dans les laits maternisés. [25] Les taux les plus élevés de MetHb (>6 % de MetHb) ont été observés chez des nourrissons présentant des maladies respiratoires ou une diarrhée. En Israël, on n'a constaté aucune différence entre la MetHb moyenne chez 1 702 nourrissons de localités où l'eau de puits contenait entre 50 et 90 mg/L de nitrate et chez 758 nourrissons de régions témoins (5 mg/L de nitrate dans l'eau).[21]

Toutefois, 6 pour cent seulement de ces nourrissons étaient nourris avec des laits maternisés préparés avec de l'eau du robinet, les autres étaient nourris au sein ou au lait de vache. Par contre, dans une étude sur 486 nourrissons du Sud-ouest africain (Namibie) on a constaté une forte association entre la concentration de nitrate dans l'eau potable et le taux de MetHb. Dans les régions à « haute exposition » (>20 mg/L de nitrate), 33 % des nourrissons avaient plus de 3 pour cent de MetHb; dans les régions à « faible exposition » (<20 mg/L de Nitrate), la MetHb ne dépassait cette valeur que chez 13 % des nourrissons.[26]

Les enfants plus âgés semblent moins susceptibles que les nourrissons à la méthémoglobinémie. Ainsi, dans une récente étude américaine sur 102 enfants de un à huit ans, on n'a constaté aucune association entre le taux de MetHb et la consommation d'eau contenant entre 44 et 500 mg/L de Nitrate. [23] Par contre, on a signalé un taux moyen de MetHb de 5,3 % chez onze enfants russes de douze à quatorze ans consommant une eau contenant en moyenne 105 mg/L de Nitrate. C'était une augmentation significative ( $p < 0,001$ ) par rapport au taux moyen (0,75 % de MetHb) chez dix enfants consommant de l'eau contenant beaucoup moins de nitrate (8 mg/L en moyenne). Les auteurs ont signalé également un ralentissement des réflexes moteurs en réponse à des stimulations visuelles et auditives dans le groupe exposé aux concentrations élevées. [27]

L'interprétation des données quantitatives sur l'association entre l'ingestion de nitrate ou de nitrite et la méthémoglobinémie infantile est difficile, pour plusieurs raisons. Les données sur les concentrations de nitrate dans l'eau potable sont souvent douteuses; il en est ainsi, par exemple, lorsque les échantillons analysés sont prélevés des semaines ou des mois après la maladie aiguë, puisque la concentration de nitrate a pu changer considérablement. De plus, dans la plupart des études, l'eau consommée par les nourrissons touchés venait de puits peu profonds, très certainement contaminés par des bactéries. Ces facteurs compliquent l'interprétation des données, puisque les infections peuvent augmenter la synthèse endogène de nitrate et de nitrite. Par ailleurs, la plupart des études n'envisageaient pas d'apports additionnels de nitrate ou de nitrite. Enfin, la concentration de nitrate dans l'eau n'est qu'un des facteurs étiologiques de la méthémoglobinémie (ainsi, l'ingestion de vitamine C peut être importante [15] ), et il y a de grandes variations de susceptibilité entre les individus.

### 1.5.3. Pouvoir cancérigène

Dans l'estomac humain, le nitrite peut réagir avec les composés nitrosables, comme les amides et les amines, pour former des composés N-nitrosés. Certains de ces composés sont de puissants carcinogènes chez l'animal [19], [28] et ils le sont donc, sans doute, aussi chez l'humain. [29]

Les études épidémiologiques liant l'ingestion de nitrite et de nitrate au cancer de l'estomac chez l'humain sont équivoques, certaines indiquant une corrélation positive [30], [31] et d'autres n'en montrant pas. [32], [33]

Des preuves d'association entre l'ingestion de nitrate et l'incidence de cancer de l'estomac ont été obtenues par des études épidémiologiques descriptives au Chili (de 133 à 499 ppm dans les légumes); [32], [34] en Colombie (<40 mg/L dans l'eau de puits); [35] en Angleterre (90 mg/L, [36] 25 mg/L [37] et 50 mg/L [38] dans l'eau potable); en Italie (<20 mg/L dans l'eau potable); [39] au Danemark (<30 mg/L dans l'eau potable); [40] en Hongrie (<100 mg/L dans l'eau potable); [41] et à Singapour (215 mg/jour dans les aliments). [31] Par contre, on n'a constaté aucune association entre l'ingestion de nitrate et le cancer de l'estomac dans des études épidémiologiques descriptives provenant de France (93 pour cent où l'eau potable contenait moins de 43 mg/L) [42] et du Royaume-Uni (<50 mg/L dans l'eau potable; [47] et apport total de nitrate entre 69,4 et 124,9 mg/jour, et de nitrite entre 4,67 et 7,06 mg/jour [33])

L'exposition individuelle au nitrate n'a fait l'objet, à ce jour, d'aucune étude épidémiologique descriptive, et l'on n'a pas considéré non plus d'autres facteurs possibles comme l'ingestion de vitamine C (un inhibiteur bien connu de la réaction de nitrosation [17]), l'acidité gastrique, l'infection bactérienne coexistant et la baisse du taux de mortalité imputable au cancer de l'estomac au cours des dernières décennies. [18], [43] Un examen plus attentif de certaines des études descriptives ci-dessus révèle des incohérences qui réduisent la valeur des associations positives; ainsi, la surveillance biologique, dans plusieurs études, montre des taux élevés de nitrates dans les groupes à haut risque et à faible risque. [15, 32, 35, 40]

Il y a eu peu d'études cas-témoins (études analytiques) sur l'association entre le cancer et l'exposition au nitrate ou au nitrite. Dans une étude cas-témoins réalisée au Canada, portant sur le régime alimentaire et le cancer de l'estomac, [30] on a associé 246 cas du Manitoba, de Terre-Neuve et de la région de Toronto à 246 témoins pris au hasard dans les mêmes régions.

Au moyen d'un questionnaire détaillé, on a évalué la consommation quotidienne de nitrates, de nitrites, de vitamines, de légumes frais, de salaisons, et autres. Le nitrate alimentaire était associé à un risque moindre de cancer de l'estomac (risque relatif [RR] = 0,66,  $p = 0,00002$ ), tandis que pour le nitrite le risque était accru (RR = 1,7,  $p = 0,0006$ ). Parmi les autres facteurs qui réduisaient le risque, citons la consommation de vitamine C et d'agrumes; cela pourrait expliquer la réduction du risque associée au nitrate, vu qu'il vient en grande partie de légumes verts à haute teneur en vitamine C. On n'a pas examiné l'apport de l'eau potable, on a simplement observé une légère diminution du risque chez les personnes consommant de l'eau d'un service municipal par rapport à celles consommant de l'eau d'un puits privé (RR = 0,86,  $p = 0,03$ ).

Lors d'une étude cas-témoins sur la lésion précurseur du cancer de l'estomac dans une population noire à haut risque du sud de la Louisiane, on a constaté que les concentrations élevées de nitrate dans les sécrétions gastriques étaient associées aux lésions les plus graves dans une population, alors que c'était l'inverse dans une autre. [44] Les auteurs avançaient que ce phénomène pouvait être attribuable à la différence d'origine du nitrate : dans la première population il venait principalement de l'eau potable, alors que dans la seconde il venait de fruits frais et de légumes verts, lesquels auraient un effet protecteur.

Aucune étude chronique réalisée chez l'animal n'a permis d'établir que le nitrate est cancérigène. [12], [45] Les résultats des études animales sur le pouvoir cancérigène du nitrite sont contradictoires. À la suite d'un examen des études de cancérigénicité chez l'animal effectuées jusqu'en 1980 (la plupart jugées inadéquates), la National Académie des Sciences des États-Unis a estimé qu'il n'y avait pas suffisamment de preuves pour conclure que le nitrate ou le nitrite pouvait être cancérigène. [12]

Plusieurs études chez le rat, au cours desquelles on avait administré du nitrite de sodium dans les aliments ou l'eau potable, ont montré une incidence accrue de tumeurs, [54], [47] tandis que d'autres n'ont pas permis d'établir de lien positif entre l'ingestion de nitrites et l'incidence de tumeurs. [45], [48] Ainsi, on a observé une faible, mais statistiquement significative, augmentation de papillomes spin cellulaires du pré estomac chez huit (18 %) des 45 rats MRC Wistar ayant reçu 3 000 mg/L de nitrite de sodium dans l'eau potable pendant au moins un an, et conservés jusqu'à leur mort; deux (2 pour cent) seulement des 91 rats témoins ont montré de telles tumeurs. [46] Des tumeurs bénignes du foie ont également été induites chez des rats Wistar mâles ayant reçu 800 et 1 600 mg/kg de nitrite de sodium dans les

aliments (ce qui correspondait environ à 40 et 80 mg/kg p.c.) pendant 92 semaines; à la fin de la période, l'incidence de tumeurs (5/19) dans le groupe ayant reçu la plus forte dose accusait une différence statistiquement significative ( $p < 0,05$ ) par rapport à celle (0/19) du groupe témoin. Il faut noter que cette étude ne portait que sur un nombre limité d'animaux du même sexe. [47]

Par contre, dans deux études où l'on a administré du Nitrite de Sodium à des rats F344, dans leur eau potable, pendant deux ans, à raison de 1 250 ou 2 500 mg/L, et du Nitrate de Sodium, dans les aliments, à des taux de 2,5 ou 5 pour cent, on a observé un effet protecteur significatif; l'incidence de tumeurs a diminué chez les femelles recevant les doses élevées de nitrite par rapport aux témoins et l'incidence de leucémies à cellules mononucléaires étaient moindre dans les groupes expérimentaux des deux études en question. Bien que l'on ait constaté des tumeurs dans tous les groupes, y compris les groupes témoins, elles ne semblaient pas être liées à la dose. [40] Lors d'une étude où l'on a administré du Nitrite de Sodium à des rats mâles F344 à des taux de 0,2 ou 0,5 % dans les aliments pendant un maximum de 115 semaines, on a observé une réduction de l'incidence et de la survenue de tumeurs (lymphomes, leucémies et tumeurs du tissu testiculaire interstitiel) qui était fonction de la dose et qui était liée de la même façon au poids corporel.[48]

### 1.5.4. Pouvoir mutagène

Le nitrate n'est pas mutagène pour les bactéries et les cellules de mammifères *in vitro*. [22] On n'a pas constaté d'association entre la contamination de l'eau potable par le Nitrate et la fréquence d'échange de chromatides soeurs dans les lymphocytes périphériques chez l'humain. [49] Des aberrations chromosomiques ont été observées dans la moelle osseuse de rats après l'ingestion de nitrate, mais elles pourraient provenir de la formation exogène de composés N-nitrosés.[22]

Selon certaines indications, le Nitrite ou le produit des réactions de nitrosation seraient mutagènes. Le Nitrite de Sodium a induit des lésions cytogénétiques *in vivo* chez le rat, la souris et le lapin, et *in vitro* dans des cellules BSC-1 et HeLa. [50] Des sécrétions gastriques d'un adulte normal à jeun, additionnées de nitrite à un taux presque 30 fois supérieur à celui que l'on peut obtenir après un repas riche en nitrite, ont provoqué des mutations de la souche TA1537 de *Salmonella typhimurium*. [51] On a également constaté lors d'expériences sur des

cellules d'embryons de hamsters dorés de Syrie que le Nitrite était un mutagène transplacentaire. [52]

### 1.5.5. Effets sur la reproduction et la tératogénicité

Les résultats d'une récente étude australienne sur 218 paires cas-témoins semblaient indiquer la possibilité d'une association entre la concentration estimée de Nitrate dans l'eau consommée pendant la grossesse et les malformations congénitales. On mentionnait que le risque d'avoir un enfant atteint de malformation était trois fois plus grand pour les femmes buvant de l'eau contenant de 5 à 15 mg/L de Nitrate; ce risque passait à quatre fois lorsque la concentration dépassait 15 mg/L. On peut cependant douter de l'exactitude des estimations de la concentration de l'eau en nitrate qui ont été faites pour cette étude. De plus, l'augmentation du risque pour toutes les malformations observées, semble nuire à l'hypothèse voulant que le nitrate soit responsable. Par ailleurs, les constatations n'ont pas été confirmées par les résultats préliminaires d'une étude épidémiologique et écologique dans l'est de l'Angleterre [53] et d'une étude cas-témoins au Nouveau-Brunswick. [54] Dans cette dernière étude, les concentrations de nitrate dans l'eau ne montraient pas d'association statistique avec les anomalies congénitales du système nerveux central. Bien que la direction de l'association causale (RR = 1,04, 1,22 et 2,30 pour l'exposition à des doses de 1,25, 6,25 et 26 mg/L, respectivement) ait été la même que dans l'étude australienne, cette association n'était pas aussi forte.

Aucun effet tératogène du nitrite n'a été observé après l'administration de 80 mg/kg p.c. au jour 15 de la gestation chez des rates [55] ni après l'administration de 80 ou 110 mg/kg p.c. chez la souris pendant la gestation. [56] Toutefois, la progéniture a été affectée, puisque l'on a constaté une diminution de la taille de la portée, de la survie périnatale et du poids des animaux à peine sevrés après l'administration de 1 g/L de nitrite de sodium dans l'eau potable, avant et pendant la gestation chez la souris. [57] On a constaté des augmentations passagères du taux de MetHb et une altération de la fonction motrice chez les souriceaux à peine sevrés de mères exposées à 110 mg/kg p.c. de Nitrite de Sodium pendant la gestation.[56]

### 1.5.6. Autres effets

Les résultats d'études préliminaires indiquent que des effets comportementaux pourraient être associés à l'ingestion de nitrate dans l'eau potable; l'étude de cet aspect mérite d'être plus

poussée. Les résultats d'une étude limitée, effectuée par l'ancienne Union soviétique sur un nombre limité de sujets, indiquent que les réflexes moteurs conditionnés de 39 enfants, dont l'eau consommée contenait environ 105 mg/L de Nitrate, étaient significativement plus lents que ceux de 20 enfants ayant consommé de l'eau moins riche en nitrate (environ 8 mg/L). [31] On a observé de faibles modifications de la vigilance perceptive chez 20 femmes adultes ayant reçu une dose sublinguale de Nitrate de Sodium (0,1 mL contenant 22 500 ppm). [58]

On a signalé une réduction significative de l'activité motrice globale chez des souris ayant reçu de l'eau qui contenait 1 500 ou 2 000 mg/L de nitrite de sodium, ainsi que des changements électriques irréversibles dans le cerveau de rats après une exposition chronique à 100 mg/L de Nitrate de Sodium. [21]

### 1.5. 7. Classification et evaluation

Bien que l'on ait observé une association entre la présence de Nitrate ou de Nitrite dans l'eau potable et le cancer de l'estomac dans certaines études épidémiologiques et analytiques effectuées à ce jour, personne n'est parvenu à des conclusions solides sur la causalité, en raison des limitations des données disponibles. On s'inquiète cependant de l'augmentation du risque de cancer chez les humains, du fait que le Nitrite dérivant du nitrate peut réagir avec certains aliments *in vivo* pour former des composés N-nitrosés cancérigènes. Les études animales sur l'exposition chronique n'ont pas permis d'établir que le nitrate était cancérigène; les résultats d'études similaires avec le nitrite sont équivoques. Le couple nitrate/nitrite a donc été classé dans le Groupe IIIA (substances possiblement cancérigènes pour l'homme) bien que les éléments de preuve soient faibles.

Pour les composés du Groupe IIIA, l'apport quotidien acceptable (AQA) est obtenu par la division de la dose sans effet nocif observé (DSENO) ou de la plus faible dose avec effet nocif observé (PFDENO) par des facteurs appropriés d'incertitude.

L'effet critique associé à l'ingestion de nitrate ou de Nitrite dans l'eau potable est la méthémoglobinémie qui exige la présence de nitrite. La sous-population la plus sensible est celle des nourrissons de moins de trois mois.

Il est difficile d'établir une DSENO ou la PFDENO pour la méthémoglobinémie infantile, en raison, comme on l'a dit plus haut, des difficultés d'interprétation des données. Bien que les données sur les concentrations de nitrate dans l'eau associées à la méthémoglobinémie soient

souvent inexactes, on peut néanmoins conclure que, dans la plupart des cas, la méthémoglobinémie infantile est associée à l'ingestion d'eau potable renfermant une concentration de nitrate supérieure à 100 mg/L; c'est la valeur que l'on prendra comme PFDENO. Bien que l'on ait observé, dans deux études réalisées en Hongrie, [15] que des taux élevés de MetHb pouvaient exister avec des concentrations ne dépassant pas 40 mg/L, il s'agissait dans la plupart des cas de puits privés, très susceptibles d'être contaminés par des bactéries capables d'accroître considérablement la conversion du Nitrate en Nitrite.

Des augmentations des taux de MetHb subcliniques (<10 %) ont été signalées chez des nourrissons à des concentrations de nitrate dans l'eau aussi faibles que 20 mg/L; [26] toutefois, cette étude a été menée dans un pays en voie de développement, où la contamination bactérienne de l'eau potable est probable et où les conditions alimentaires sont différentes de celles du Canada. De plus, une telle association n'a pas été observée dans d'autres études sur des nourrissons consommant de l'eau contenant des concentrations plus élevées de nitrate (p. ex., de 50 à 90 mg/L). [21] L'importance de ces taux subcliniques de MetHb durant la petite enfance et l'enfance demeure incertaine.[15]

Une étude ancienne, effectuée aux États-Unis, indiquait qu'aucun cas de méthémoglobinémie n'avait été signalé lorsque l'eau de consommation contenait moins de 50 mg/L de nitrate. [24] C'est la valeur que l'on prendra comme DSENO, d'autant plus qu'elle est conforme à celle que proposent d'autres études (de 40 à 50 mg/L). [15]

### 1.6.Conclusion

D'après les données disponibles, on recommande ou une concentration maximale acceptable (CMA) de nitrate dans l'eau potable de 50 mg/L (ce qui est équivalent à 10 mg/L d'azote de nitrate). Cette valeur est fondée sur la DSENO de 45 mg/L pour la méthémoglobinémie infantile observée dans une population d'Amérique du Nord.

Nous n'avons pas jugé nécessaire d'appliquer un facteur d'incertitude à cette valeur pour un certain nombre de raisons : la DSENO s'applique au sous-groupe de population le plus susceptible ou le plus sensible (les nourrissons de moins de trois mois alimentés au biberon) et protégera donc l'ensemble de la population; la plupart des nourrissons ne montrent des signes de toxicité que lorsque l'on atteint la PFDENO (qui est environ le double de la DSENO); on a pu constater que de nombreux autres facteurs (par ex., l'apport de vitamine C) jouaient un rôle

important dans l'étiologie des maladies liées au nitrate ou au nitrite; et de nombreuses études ont omis de prendre en considération des facteurs comme la contamination bactérienne de l'eau potable, qui pourrait avoir été à l'origine de la méthémoglobinémie observée aux concentrations plus élevées. Ces mêmes facteurs alimentaires et environnementaux sont importants dans la conversion du nitrate en nitrite et peut-être dans la production de composés N-nitrosés cancérigènes à partir de Nitrite.

Bien que la recommandation soit basée principalement sur le groupe le plus sensible (c.-à-d. les nourrissons), on considère prudent de minimiser l'exposition au nitrate de l'ensemble de la population, vu l'association qui semble exister dans plusieurs populations entre le cancer de l'estomac et des concentrations modérées de nitrate dans l'eau potable. Elle est donc considérée comme applicable aux enfants et aux adultes.

Le nitrite est directement toxique et il est produit par conversion endogène de 5 à 10 % du nitrate. On estime que la puissance active relative du nitrite par rapport au nitrate est de 10 pour 1 (sur une base molaire) en ce qui concerne la méthémoglobinémie, [59] et il y a certainement lieu d'appliquer un facteur d'incertitude de 10 à la DSENO du Nitrate pour obtenir une recommandation pour le nitrite. Par conséquent, on recommande un maximum de 3,2 mg/L de Nitrite lorsqu'on le dose séparément du Nitrate.

### Références bibliographiques

- [1] Beatson, C.G. Methaemoglobinaemia--Nitrates in drinking water. *Environ. Health*, 86: 31(1978).
- [2] Agriculture Canada. Canadian fertilizer consumption, shipments and trade, 1990/1991. Direction générale des politiques, Ottawa(1991).
- [3] : Adam, J.W.H. Health aspects of nitrate in drinking-water and possible means of denitrification (literature review). *Water SA*, 6: 79(1980).
- [4] Egboka, B.C.E. Nitrate contamination of shallow ground waters in Ontario, Canada. *Sci. Total Environ...* 35: 53(1984).
- [5] Organisation mondiale de la santé. Analytical and water treatment methods for health-based guideline values. Report on a WHO consultation, Medmenham, U.K., 27-29 January. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen(1992).
- [6] Environment New Brunswick. Chemistry of municipal water supplies in New Brunswick. Internal Report D83-01, Fredericton(1983).
- [7] Nova Scotia Department of Health. Chemical quality. Municipal water supplies. Halifax(1982).
- [8] Ecobichon, D.J., Allen, M. et Hicks, R. The contamination of groundwater by agrochemicals as determined by a well water quality study in Carleton County: a report, 1984-1985. New Brunswick Department of Health, Fredericton, juin(1985).
- [9] Liebscher, H., Hii, B. et McNaughton, D. Nitrate and pesticide contamination of ground water in the Abbotsford aquifer, southwestern British Columbia. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Vancouver(1992).
- [10] Kjartanson, K. Note de service au Dr. P. Toft, ministère de la Santé nationale et du Bien-être social en date du 2 juin, de K. Kjartanson, Environmental Management, Manitoba Environment and Workplace Safety and Health(1986).

- [11] Corre, W.J. et Breimer, T. Nitrate and nitrite in vegetables. Centre for Agricultural Publishing and Documentation, Wageningen(1979).
- [12] Committee on Nitrite and Alternative Curing Agents in Food. The health effects of nitrate, nitrite, and N-nitroso compounds. National Research Council, National Academy Press, Washington, D.C.(1981).
- [13] U.S. Environmental Protection Agency. Nitrate and nitrite. Proposed rules. Fed. Regist., 50(219): 48972(1985).
- [14] Choi, B.C.K. N-nitroso compounds and human cancer: a molecular epidemiologic approach. Am. J. Epidemiol., 121(5): 737(1985).
- [15] Organisation mondiale de la santé. Health hazards from nitrates in drinking-water. Report on a WHO meeting. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen(1985).
- [16] Environnement Canada. National Air Pollution Surveillance (NAPS) annual summary 1990. Service de la protection de l'environnement. Rapport EPS 7/AP/23(1992).
- [17] Hartman, P.E. Review: putative mutagens and carcinogens in foods. 1. Nitrate/nitrite ingestion and gastric cancer mortality. Environ. Mutagen., 5: 111(1983).
- [18] Turek, B., Hlavsova, D., Tucek, J., Waldman, J. et Cerna, J. The fate of nitrates and nitrites in the organism. IARC Sci. Publ., 31: 625(1980).
- [19] Broitman, S.A., Velez, H. et Vitale, J.J. A possible role of iron deficiency in gastric cancer in Colombia. Adv. Exp. Med. Biol., 135: 155(1981).
- [20] Green, L.C., Tannenbaum, S.R. et Fox, J.G. Nitrate in human and canine milk. N. Engl. J. Med., 306: 1367(1982).
- [21] Shuval, H.I. et Gruener, N. Epidemiological and toxicological aspects of nitrates and nitrites in the environment. Am. J. Public Health, 62: 1045(1972).
- [22] Speijers, G.J.A., Van Went, G.F., Van Apeldoorn, M.E., Montizaan, G.K., Janus, J.A., Canton, J.H., Van Gestel, C.A.M., Van der Heijden, C.A., Heijna-Merkus, E., Knaap, A.G.A.C., Luttkik, R. et De Zwart, D. Integrated criteria document nitrate. Appendix to Report

No. 758473012, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, Pays-Bas (1989).

[23] Craun, G.F., Greathouse, D.G. et Gunderson, D.H. Methaemoglobin levels in young children consuming high nitrate well water in the United States. *Int. J. Epidemiol.*, 10: 309 (1981).

[24] Walton, R. Survey of literature relating to infant methaemoglobinaemia due to nitrate-contaminated water. *Am. J. Public Health*, 41: 986(1951).

[25] Shearer, L.A., Goldsmith, J.R., Young, C., Kearns, O.A. et Tamplin, B.R. Methemoglobin levels in infants in an area with high nitrate water supply. *Am. J. Public Health*, 62: 1174(1972).

[26] Super, M., de V. Heese, H., MacKenzie, D., Dempster, W.S., du Plessis, J. et Ferreira, J.J. An epidemiological study of well-water nitrates in a group of South West African/Namibian infants. *Water Res.*, 15: 1265 (1981).

[27] Petukhov, N.I. et Ivanov, A.V. Investigation of certain psycho-physiological reactions in children suffering from methemoglobinemia due to nitrates in water. *Hyg. Sanit.*, 35: 29 (1970).

[28] Hathcock, J.N. *Nutritional toxicology*. Vol. 1. Academic Press, New York, NY(1982).

[29] Fraser, P. Nitrates: epidemiological evidence. *IARC Sci. Publ.*, 65:183(1985).

[30] Risch, H.A., Jain, M., Choi, N.W., Fodor, J.G., Pfeiffer, C.J., Howe, G.R., Harrison, L.W., Craib, K.J.P. et Miller, A.B. Dietary factors and the incidence of cancer of the stomach. *Am. J. Epidemiol.*, 122: 947(1985).

[31] Dutt, M.C., Lim, H.Y. et Chew, R.K.H. Nitrate consumption and the incidence of gastric cancer in Singapore. *Food Chem. Toxicol.*, 25(7): 515(1987).

[32] Armijo, R., Gonzalez, A., Orellana, M., Coulson, A.H., Sayre, J.W. et Detels, R. Epidemiology of gastric cancer in Chile: 2. Nitrate exposure and stomach cancer frequency. *Int. J. Epidemiol.*, 10:57(1981).

- [33] Forman, D., Al-Dabbagh, S. et Doll, R. Nitrates, nitrites and gastric cancer in Great Britain. *Nature*, 313: 620(1985).
- [34] Armijo, R., Orellana, M., Medina, E., Coulson, A.H., Sayre, J.W. et Detels, R. Epidemiology of gastric cancer in Chile: 1. Case-control study. *Int. J. Epidemiol.*, 10: 53 (1981).
- [35] Cuello, C., Correa, P., Haenszel, W., Gordillo, G., Brown, C., Archer, M. et Tannenbaum, S. Gastric cancer in Colombia. 1. Cancer risk and suspect environmental agents. *J. Natl. Cancer Inst.*, 57: 1015(1976).
- [36] Hill, M.J., Hawksworth, G.M. et Tattersall, G. Bacteria, nitro-samines and cancer of the stomach. *Br. J. Cancer*, 28: 562(1973).
- [37] Fraser, P. et Chilvers, C. Health aspects of nitrate in drinking water. *Sci. Total Environ.*, 18: 103(1981).
- [38] Clough, P.W.L. Nitrates and gastric carcinogenesis. *Minerals Environ.*, 5: 91(1983).
- [39] Gilli, G., Corrao, G. et Favilli, S. Concentrations of nitrates in drinking water and incidence of gastric carcinomas: first descriptive study of the Piemonte Region, Italy. *Sci. Total Environ.*, 34: 35(1984).
- [40] Jensen, O.M. Nitrate in drinking water and cancer in Northern Jutland, Denmark, with special reference to stomach cancer. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 6: 258(1982).
- [41] Juhasz, L., Hill, M.J. et Nagy, G. Possible relationship between nitrate in drinking water and incidence of stomach cancer. *IARC Sci. Publ.*, 31: 619(1980).
- [42] Vincent, P., Dubois, G. et Leclerc, H. Nitrate in drinking water and cancer mortality. Epidemiological study in the north of France. *Rev. Épidémiol. Santé Publique*, 31: 199 (1983).
- [43] Beresford, S.A.A. Is nitrate in the drinking water associated with the risk of cancer in the urban UK? *Int. J. Epidemiol.*, 14: 57(1985).

- [44] Fontham, E., Zavala, D., Correa, P., Rodriguez, E., Hunter, F., Haenszel, W. et Tannenbaum, S.R. Diet and chronic atrophic gastritis: a case-control study. *J. Natl. Cancer Inst.*, 76: 621(1986).
- [45] Maekawa, A., Ogiu, T., Onodera, H., Furuta, K., Matsuoka, C., Ohno, Y. et Odashima, S. Carcinogenicity studies of sodium nitrite and sodium nitrate in F-344 rats. *Food Chem. Toxicol.*, 20: 25(1982).
- [46] : Mirvish, S.S., Bulay, O., Runge, R.G. et Patil, K. Study of the carcinogenicity of large doses of dimethylnitramine, N-nitroso-L-proline, and sodium nitrite administered in drinking water to rats. *J.Natl. Cancer Inst.*, 64: 1435(1980).
- [47] Aoyagi, M., Matsukura, N., Uchida, E., Kawachi, T., Sugimura, T., Takayama, S. et Matsui, M. Induction of liver tumors in Wistar rats by sodium nitrite given in pellet diet. *J. Natl. Cancer Inst.*, 65: 411(1980).
- [48] Grant, D. et Butler, W.H. Chronic toxicity of sodium nitrite in the male F344 rat. *Food Chem. Toxicol.*, 27(9): 565(1989).
- [49] Kleinjans, J.C.S., Albering, H.J., Marx, A., van Maanen, J.M.S., van Agen, B., ten Hoor, F., Swaen, G.M.H. et Mertens, P.L.J.M. Nitrate contamination of drinking water: evaluation of genotoxic risk in human populations. *Environ. Health Perspect.*, 94: 189(1991).
- [50] Luca, D., Luca, V., Cotor, F. et Rileanu, L. *In vivo* and *in vitro* cytogenetic damage induced by sodium nitrite. *Mutat. Res.*, 189: 333(1987).
- [51] Gatehouse, D.G. et Tweats, D.J. Mutagen formation after the addition of nitrite to normal human gastric juice. *Carcinogenesis*, 3: 597(1982).
- [52] Inui, N., Nishi, Y., Taketomi, M. et Mori, M. Transplacental action of sodium nitrite on embryonic cells of Syrian golden hamster. *Mutat. Res.*, 66: 149(1979).
- [53] Fraser, P. Communication personnelle. Epidemiological Monitoring Unit, London School of Hygiene and Tropical Medicine, Londres, R.-U.(1987).
- [54] Arbuckle, T.E. Water nitrates and CNS birth defects in New Brunswick 1973-1983. Thèse M.Sc., Université de Toronto, Toronto, septembre(1986).

[55] Khera, K.S. Reduction of teratogenic effects of ethylenethiourea in rats by interaction with sodium nitrite *in vivo*. Food Chem. Toxicol., 20: 273(1982).

[56] Kinoshita, S. Effects of sodium nitrite administered to the pregnant mice on the motor function of their weanlings. Nippon Koshu Eisei Zasshi, 29: 510(1982).

[57] Anderson, L.M., Giner-Sorolla, A., Ebeling, D. et Budinger, J.M. Effects of imipramine, nitrite, and dimethylnitrosamine on reproduction in mice. Res. Commun. Chem. Pathol. Pharmacol., 19: 311(1978).

[58] Rotton, J., Tikofsky, R.S. et Feldman, H.T. Behavioral effects of chemicals in drinking water. J. Appl. Psychol., 67: 230(1982).

[59] Organisation mondiale de la santé. WHO guidelines for drinking-water quality. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Genève (sous presse).

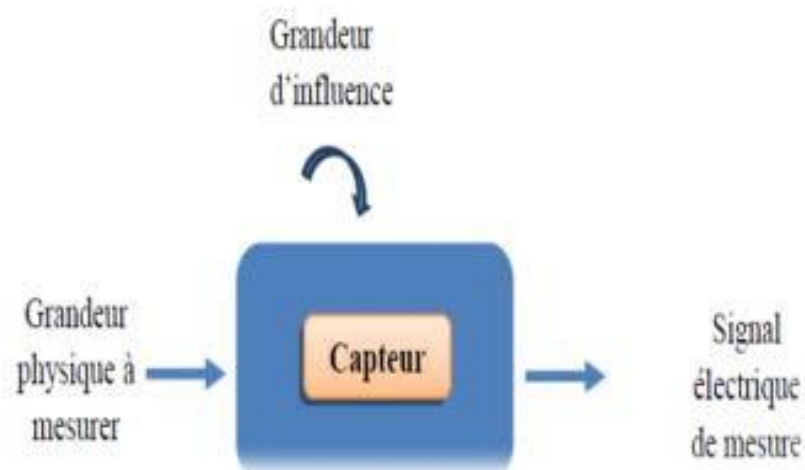
### 2.1. Introduction

La combinaison de propriétés spécifiques de reconnaissance moléculaire avec l'extrême sensibilité des transducteurs optiques, électrochimiques ou gravimétriques a conduit à l'émergence d'une nouvelle génération d'outils analytiques : les capteurs. Le développement des capteurs connaît une expansion majeure en raison des applications industrielles potentielles dans le domaine de l'environnement (par exemple le dosage *in situ* des polluants). Récemment, l'essor des technologies en microélectronique a offert de nouvelles opportunités pour la miniaturisation des capteurs.

### 2.2. Généralités sur les capteurs

#### 2.2.1. Définition d'un capteur chimique

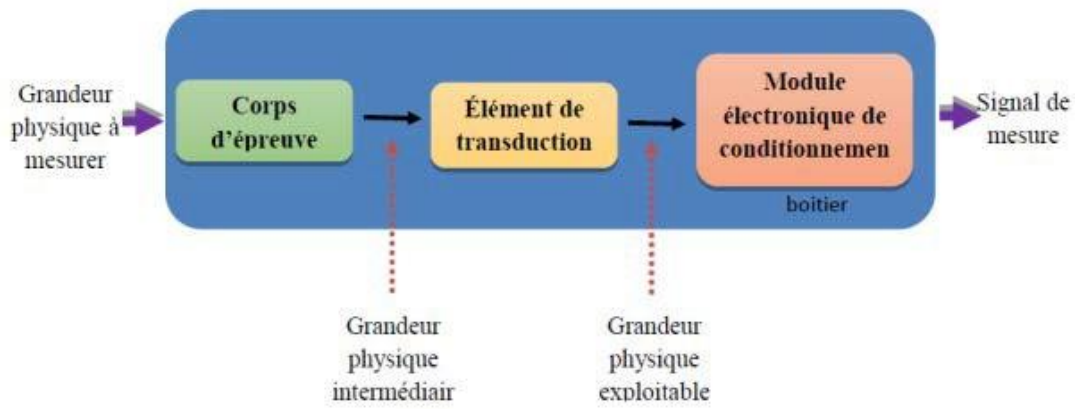
Par définition, un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique ou biologique en une grandeur électrique, généralement une tension, une intensité ou un courant. Sur la **Figure 2.1** présente le principe d'un capteur [1]. On fait souvent (à tort) la confusion entre un capteur et un transducteur : le capteur est au minimum constitué d'un transducteur.



**Figure 2.1:** Principe d'un capteur.

### 2.2.2. Structure d'un capteur

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous dans (**Figure 2.2**)



**Figure 2.2 :** Structure d'un capteur.

#### *a. 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.

#### *b. Le 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.

#### *c. Le boîtier*

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

#### *d. L'électronique de conditionnement*

C'est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard. Il fait la liaison entre le capteur et le système de contrôle commandé. Il a pour rôle d'amplifier et de faire de traiter le du signal électrique.

### 2.2.3. 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 les 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 ; la tension d'alimentation [2].

### 2.2.4. Paramètres caractéristiques des capteurs

Il existe un certain nombre de caractères communs à tous les capteurs lorsqu'ils sont utilisés dans un environnement donné.

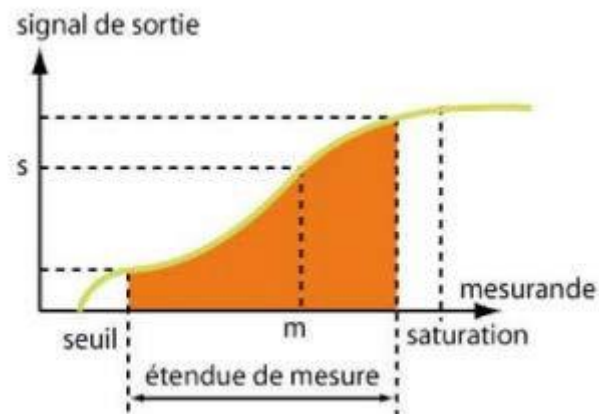
#### 2.2.4.1. Etendue de mesure

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur comme représenté sur la (**figure 2.3**). A l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières : le seuil et la saturation.

##### 2.2.4.1. a. Saturation et seuil

On dit qu'il y a une saturation lorsque la grandeur de sortie ne peut dépasser une valeur maximale  $S_{max}$ , quelle que soit la valeur du mesurande : pour  $m > m_{max}$ ,  $S = S_{max}$ . On ne peut pas mesurer correctement une grandeur supérieure à  $m_{max}$ . L'origine de ce phénomène peut être mécanique (butées...) ou électrique (limitation en courant ou tension...). La saturation est courante, mais pas systématique, et l'on peut arriver dans le domaine de détérioration du capteur sans atteindre de saturation. Le seuil correspond à la valeur minimale du mesurable

nécessaire pour obtenir une grandeur de sortie non nulle : pour  $m < m_0$ ,  $S = 0$ . Cet effet de seuil peut provenir de frottements solides, du fonctionnement de diodes...

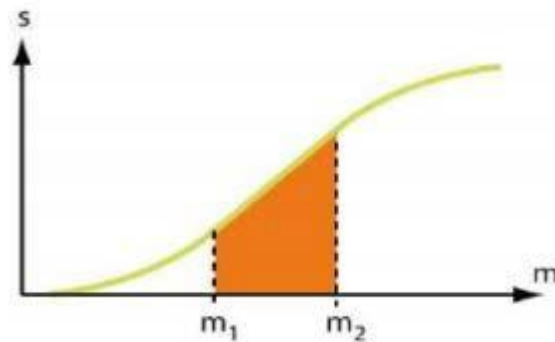


**Figure 2.3 :** Courbe d'étalonnage du capteur.

### 2.2.4.1. b. Etendue de mesure

C'est la différence algébrique entre les valeurs extrêmes pouvant être prises par la grandeur à mesurer, pour laquelle les indications d'un capteur, obtenues à l'intérieur du domaine d'emploi en une seule mesure, ne doivent pas être entachées d'une erreur supérieure à celle maximale tolérée. L'étendue de mesure est définie lors de l'étalonnage du capteur. Notons que le capteur peut généralement être exploité en dehors de la plage dite "étendue de mesure", mais dans ce cas il ne bénéficie plus de la garantie du constructeur quant à ses performances métrologiques. Rappelons aussi qu'il ne faut pas confondre l'étendue de mesure telle qu'elle est définie par le constructeur du capteur et la plage de mesure (souvent abusivement appelée étendue de mesure) qui sera celle d'une application donnée et qui sera donc en règle générale sensiblement réduite par rapport à l'étendue de mesure.

### 2.2.4.2. Domaine de linéarité



**Figure 2.4 :** Domaine de linéarité du capteur.

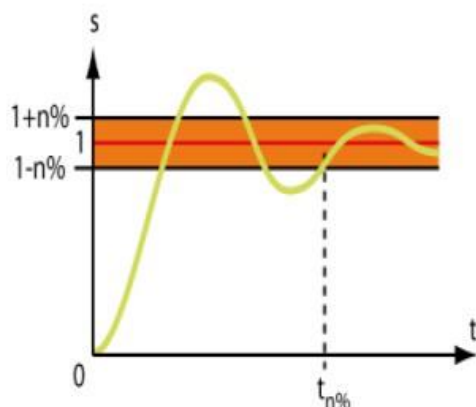
Le domaine de linéarité est le domaine pour lequel la caractéristique est une portion de droite ( $m_1$ - $m_2$ ) (**Figure 2.4**). Dans ce domaine, la variation de la grandeur de sortie est proportionnelle à la variation du mesurande. Si le capteur est parfaitement linéaire, la caractéristique est une droite (ou une portion). Dans la réalité, un capteur décrit comme linéaire présente toujours un écart par rapport à la linéarité.

### 2.2.4.3. Résolution –Précision

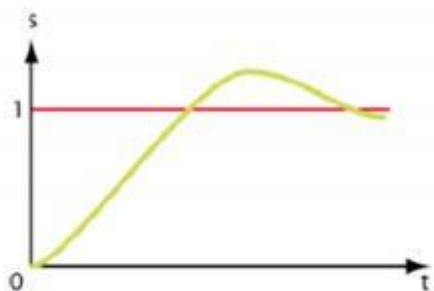
C'est un paramètre qui n'apparaît pas directement sur la courbe de réponse mais qui est une caractéristique de la réponse. C'est la plus petite variation de mesurande que peut détecter le capteur. On exprime très souvent la précision en pourcentage de l'étendue de mesure (ou de la pleine échelle, % P.E). Il en est de même de beaucoup de caractéristiques fournies dans les documents techniques.

### 2.2.4.4. Rapidité - Temps de réponse.

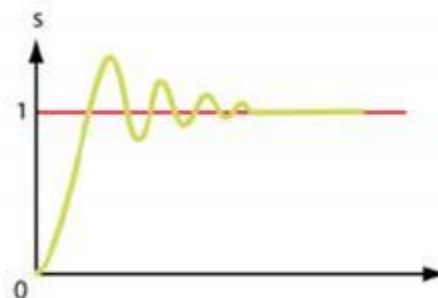
La rapidité est caractérisée par le temps que met le capteur à réagir à une variation brusque du mesurande. Cependant la valeur finale étant le plus souvent atteinte de manière asymptotique, on retient alors comme principal critère d'évaluation de la rapidité d'un système, le temps de réponse à n% (en pratique le temps de réponse à 5%). (**Figure 2.5**).



**Figure 2.5 :** Définition du temps de réponse à n%.



**Figure 2.6 :** Allure de la réponse d'un système rapide



**Figure 2.7 :** Allure de la réponse d'un système lent

En régime transitoire, la relation entre le signal de sortie et le mesurande dépend du temps. Le capteur peut alors se modéliser très souvent comme un système du second ordre ou supérieur. Quelques capteurs comme les capteurs de température peuvent souvent se modéliser par un premier ordre. La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesurages. Il permet de déterminer au bout de combien de temps (pour une précision donnée), après un changement de mesurande, la grandeur fournie par le capteur est effectivement représentative du mesurande. **(Figure 2.6 et 2.7).**

### 2.2.4.5. Fidélité

La fidélité d'une méthode analytique exprime le degré de dispersion ou l'étroitesse de l'accord entre les valeurs d'une série de mesures obtenues à partir de plusieurs prises d'essai d'un même échantillon homogène, dans les conditions décrites dans la fiche technique. Elle s'exprime par la mesure de la répétabilité et de la reproductibilité.

- La répétabilité exprime la fidélité de la méthode lorsque les mêmes conditions opératoires (mêmes analyses, mêmes équipements, mêmes réactifs,...) sont appliquées sur un court intervalle de temps.

La répétabilité doit être évaluée soit sur la base d'au moins 9 déterminations couvrant l'intervalle de mesure spécifique (par exemple 3 concentrations avec 3 répétitions pour chaque concentration), soit sur la base d'au moins 6 déterminations à 100% de la concentration d'essai.

- La reproductibilité exprime la fidélité de la méthode entre laboratoires, du type : analyses différentes, équipements différents, réactifs de différentes origines, analyse réalisée sur plusieurs jours,.....etc.

La reproductibilité est à considérer dans le cas de la standardisation d'une méthode analytique. Pour chaque type de fidélité étudiée, il convient d'indiquer l'écart type, l'écart type relatif (coefficient de variation) et l'intervalle de confiance [3].

### 2.2.4.6. Précision

L'écart entre la valeur du paramètre mesure et l'information délivrée est la précision. Celle-ci, exprimée en pourcentage est l'incertitude absolue obtenue sur la grandeur électrique. Une bonne précision finale dépend d'une bonne corrélation entre une caractéristique d'une grandeur physique pouvant être mesurée et le phénomène à mesurer.

### 2.2.4.7. Sensibilité

Il est possible de définir la sensibilité statique lors de l'étalonnage ou en régime permanent et la sensibilité dynamique en phase transitoire ou en phase dynamique. Dans le cas où la courbe d'étalonnage n'est pas linéaire, ce qui est fréquent, cette notion sera donc elle-même variable

selon l'endroit de la courbe d'étalonnage ou l'on se place, puisqu'elle représente très précisément la tangente en un point de la dite courbe d'étalonnage.

Notons que la sensibilité est parfois une notion ambiguë dans certains catalogues de constructeurs dont l'imprécision ne permet pas d'identifier s'il s'agit d'une valeur moyenne, d'une valeur en un point précis de la courbe d'étalonnage ou d'une valeur vraie en tout point.

### 2.3. Classification des capteurs électrochimiques

Les capteurs chimiques sont classés en trois catégories ; les capteurs de composition gazeuse, les capteurs chimiques par voie optique et les capteurs d'espèces ioniques ou moléculaires en solution désignés par capteurs électrochimiques. Un capteur électrochimique est donc avant tout un conducteur électrique que l'on implante au sein du milieu à étudier ; il s'établit alors un transfert de charge entre les espèces chargés présentes et le capteur ; la variation résultante d'énergie libre à l'interface est détectée par le capteur, et transmise à la chaîne de mesure sous la forme d'un signal électrique : courant ou tension.

La sélectivité de ces types de capteurs, ou électrode, dépend de leur nature chimique ; ainsi un capteur conducteur électronique inattaquable (Platine, Carbone...etc.) sera sensible aux équilibres d'oxydo-réduction ; un capteur conducteur ionique sera sensible aux espèces qui acceptent ou fournissent des ions, mobiles dans le matériau dont est constitué l'élément sensible de ce capteur.

Les capteurs électrochimiques sont classés selon leurs modes de transduction : potentiométriques, ampérométriques, conductimétriques ou impédimétriques [4].

Les capteurs potentiométriques et ampérométrique sont les plus répandus mais il y a peu de travaux sur les capteurs conductimétriques et impédimétrique.

Le principe de base d'une mesure électrochimique repose sur le fait que certaines substances électro-actives en solution (molécules ou ions) peuvent échanger des électrons avec 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.

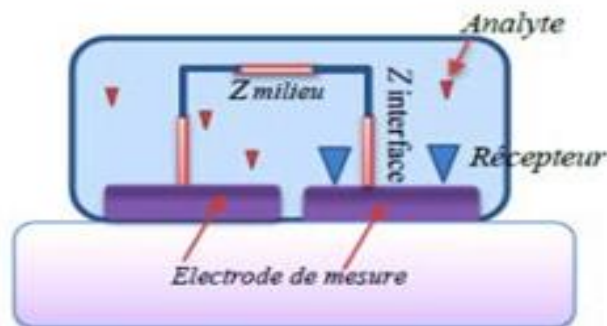
### 2.3.1. Les capteurs potentiométriques

Le principe sur lequel se base ce type de capteurs est la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence. Grâce à la loi de Nernst, il est alors possible de connaître la concentration de l'espèce à doser, le signal étant directement proportionnel au logarithme de la concentration [5]. Les transducteurs potentiométriques ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, pCl, pNO<sub>3</sub>, pNH<sub>4</sub>, pF, pPO<sub>4</sub>, silice) dans de larges gammes de concentration. Depuis les années 70, une autre génération des capteurs potentiométriques a été proposée par Bergveld [6], les ChemFETs (Chemical Field Effect Transistor) à base de transistor MOS avec une grille métallique isolée. Ce type de capteur remporte un grand succès dans diverses applications comme la biologie avec les BioFETs (biological FET), les Immuno FETs, les En FETs (Enzyme modified Field Effect Transistor), ou encore pour la détection des ions avec les ISFETs (ion sélective field effect transistor), ces transducteurs sont disponibles dans le commerce (comme les ChemFET), principalement comme capteurs de pH[7].

### 2.3.2. Les capteurs conductimétriques

Les méthodes de transduction par conductimétrie sont attractives grâce à leur simplicité de fabrication et leur facilité d'utilisation. Comme le montre la (Figure 2.8), les transducteurs conductimétriques mesurent les changements d'impédance électrique entre deux électrodes, où les variations peuvent avoir lieu à une interface ou dans la région comprise entre les électrodes. Contrairement aux transducteurs ampérométriques et potentiométriques, la simplicité la fabrication provient de l'absence d'électrode de référence. Les capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentées dans la solution. La limite de détection est de l'ordre de la ppm à quelques ppb suivant les espèces chimiques à détecter et le matériau utilisé. En général, des électrodes interdigitées sont largement utilisées pour ce type de capteurs. Les capteurs conductimétriques sont caractérisés par leur simplicité, leurs petites dimensions, mais la sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont à améliorer [8]. La mesure de deux types d'impédance peut être un avantage ou un inconvénient, selon la composition du milieu principalement. Par exemple, si les changements doivent être mesurés à l'interface des électrodes, la composition du milieu dans la région entre les électrodes (la force ionique entre autre) peut perturber les mesures. C'est pourquoi, malgré la simplicité du

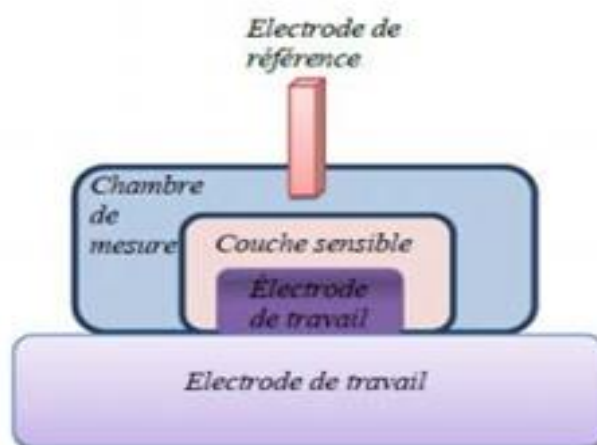
principe de détection, des optimisations sont nécessaires afin d'améliorer la sélectivité de la détection.



**Figure 2.8 :** Principe de la transduction conductimétriques.

### 2.3. 3. Les capteurs ampérométriques

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction...) des espèces électro actives. Ce courant circule entre les deux électrodes plongées dans une solution et est fonction de la tension appliquée entre ces électrodes. Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, des concentrations des espèces électro actives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [9]. Comme le montre la (Figure 2.9), l'interaction avec l'analyte peut provoquer une réaction directe ou indirecte de type redox (oxydo-réduction), modifiant l'accumulation de charges au niveau de l'électrode par rapport à une électrode de référence. Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement (CME) [10,11]. Le capteur ampérométrique le plus connu est le capteur d'oxygène O<sub>2</sub> (électrode de Clark). En général, ils sont caractérisés par de bonnes sensibilités et rapidité de réponse.



**Figure 2.9** : Principe de la transduction ampérométrique.

### 2.3. 4. Les capteurs impédimétriques

Le principe de ce type de capteur électrochimique (**Figure 2.10**) repose sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de la Spectroscopie d'impédance électrochimique. 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 électrodes, une électrode indicatrice sur laquelle est déposé l'élément sensible (récepteur), une électrode de référence et une électrode auxiliaire. 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 mesure 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.

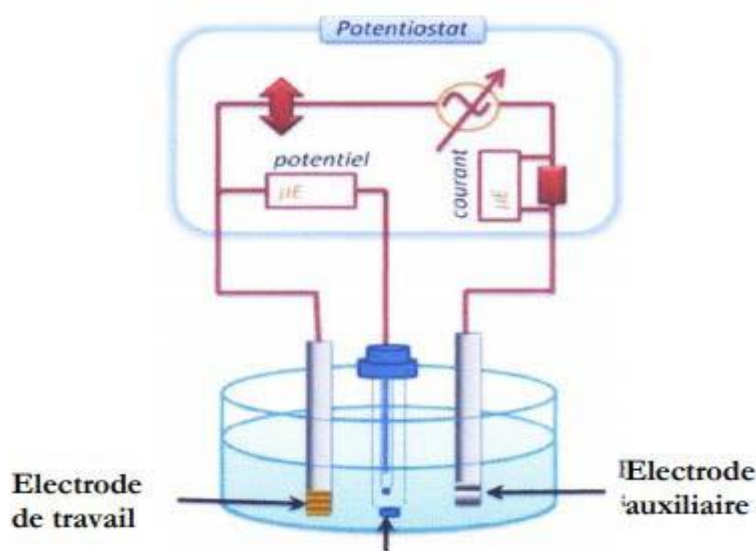


Figure 2.10 : Schéma de principe impédimétrique.

### 2.4. Domaine d'application des capteurs

De façon générale, les capteurs jouent un rôle essentiel dans des systèmes de pilotage et de régulation où ils ont des fonctions sensorielles. C'est leur domaine principal d'application (contrôle des procédés, équipement). Inclus dans une boucle de régulation, ils permettent d'acquérir des informations sur le milieu environnant, et plus spécialement sur les effets des actionneurs (en procédé chimique, les actionneurs seront des pompes, des vannes, des générateurs électriques de chauffage etc.), afin d'évaluer leurs effets et corriger les défauts ou excès d'action. Une régulation sans capteurs peut conduire à des emballements, donc à des catastrophes.

En ce qui concerne plus spécialement les capteurs chimiques, ils trouvent, ou trouveront, leur utilité dans les domaines suivants :

- L'environnement (analyses d'effluents et de milieux naturels, liquides ou gazeux), pour mesurer la demande biologique en oxygène, la teneur en matières organiques et organophosphorées, le pouvoir oxydant, le pH des effluents...
- Le secteur automobile avec le contrôle de la combustion (teneur en oxygène et en gaz polluants dans les pots d'échappement), de l'habitacle (teneur en  $\text{CO}_x$ ), de la charge des batteries etc.

- L'agroalimentaire (procédés et qualité des produits) par analyse du glucose (fraîcheur de la viande), du lactate (produits laitiers), de l'inose et l'hypoxanthine (fraîcheur des poissons), de la pénicilline, du glucose et de CO<sub>2</sub> dans le suivi de la fermentation, du saccharose dans la fabrication des confitures, de l'éthanol dans les boissons alcoolisées... - L'agriculture : analyse des sols et des eaux d'irrigation .... - Le biomédical (diagnostic, surveillance par exemple lors des anesthésies) pour l'analyse du glucose, de l'urée, du cholestérol, des ions minéraux, du pH, de p(O<sub>2</sub>) du sang... - La domotique pour la surveillance de fuites de gaz et émanations toxiques, la dureté de l'eau, le contrôle des cuissons et l'optimisation de la combustion au niveau des chaudières domestiques...[12-14].

### 2.5. Détection Des polluants chimiques

#### 2.5.1. Détecter le Fer

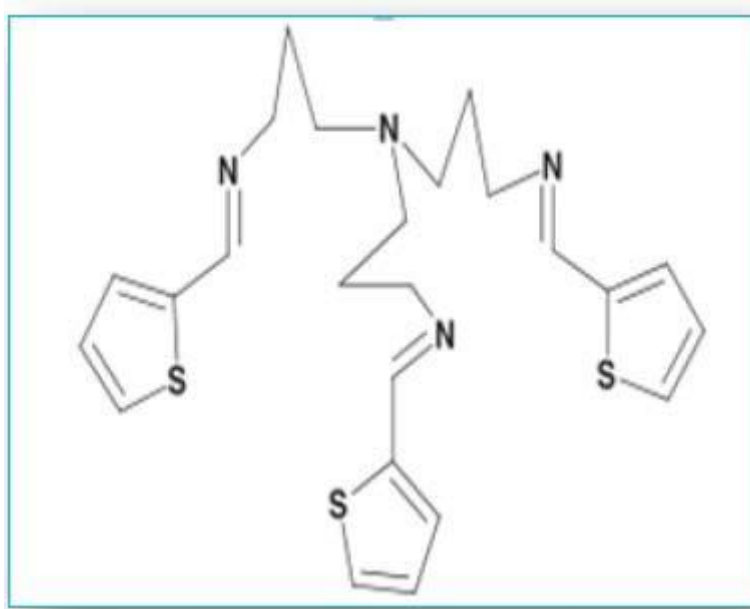
Le protocole de fabrication des membranes à base de Tris (3-(thiophenal) propyl) amine (TTA) est mis au point à partir des travaux effectués par Hassan Ali Zamani et *al* [15], sur les capteurs. pour la détection des ions de Fer, les protocoles de la mise au point du capteur Fe<sup>3+</sup> ont été optimisés. Le mélange est composé de 2%, 30 % ,67 % et 1 % respectivement Tris (3-(thiophenal) propyl) amine (TTA), PVC et (BA) Benzyle acétate, (NaTPB) Sodium tetra phenyl borate, dilué d'environ 4 à 5 ml de Tétrahydrofurane THF.

Le résultat du mélange est transféré dans un plat en verre de 2 cm de diamètre. La solution a permis de rester en perte de la teneur en THF et un mélange concentré huileux ont été obtenus. Après, les électrodes sont préparées en formant une membrane à partir de la solution huileuse sur les pointes d'un tube Pyrex de 3-5 mm, en trempe Tube, le mélange concentré pendant une courte durée. Ensuite, les tubes sont maintenus à une température ambiante pendant environ 24 h, avant d'être rempli avec une solution de remplissage interne de 1,0 x10 à 3 moles L<sup>-1</sup> de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Et à tremper dans une solution de nitrate ferrique de 1,0 × 10 mole L<sup>-1</sup> pendant 24 h.

La méthode utilisée est une sorte de mesures EMF. Elles sont des mesures de champs électromagnétiques ambiants (environnants), effectuées en utilisant des capteurs ou des sondes particuliers, tels que les compteurs EMF. Ces sondes peuvent généralement être considérées comme des antennes, bien qu'elles présentent de différentes caractéristiques. En effet, les sondes ne doivent pas perturber le champ électromagnétique et doivent éviter le couplage et la réflexion autant que possible afin d'obtenir des résultats précis.

Les performances analytiques sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnage, dans la gamme de concentration  $1.0 \times 10^{-8}$  à  $1.0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> avec une limite de détection de  $8.3 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> et une sensibilité  $19.8 \pm 0.3$  mV decade<sup>-1</sup>.

La structure chimique de l'ionophore Tris (3-(thiophenyl) propyl) amine est représentée ci-dessous :



**Figure 2.11 :** La structure de l'ionophore de TTA.

### 2.5.2. Détecter le Zinc

Le protocole de synthèse du sel de nitrobenzène diazonium (P-NBD) est mis au point à partir des travaux effectués par Amina Touati et *al*[16], sur les capteurs. Pour la détection des ions de Zinc, les protocoles de la mise au point du capteur Zn<sup>2+</sup> ont été optimisés. Le mélange a été préparé de 2 g de la 4-nitroaniline (dans 20 ml de H<sub>2</sub>O), puis ajoutée à 5 ml de 0,1 M HCl et à réagir avec 1,5 g de Nitrite de Sodium dans (12 ml de H<sub>2</sub>O). Le sel de Diazonium synthétisé a été stocké à une température de 4° C.

Une solution de 5 mM de Ferricyanure de Potassium /Ferrocyanure a été préparée dans 0,1 M de KCl et 40 ml de solutions tampons d'Acétate /acide acétique (pH 4,5) et de PBS (pH 7,0) et qui ont été utilisés comme des électrolytes supports pour les mesures électrochimique

### 2.5.2.1. Elaboration d'un capteur à base de Carbone vitreux modifié

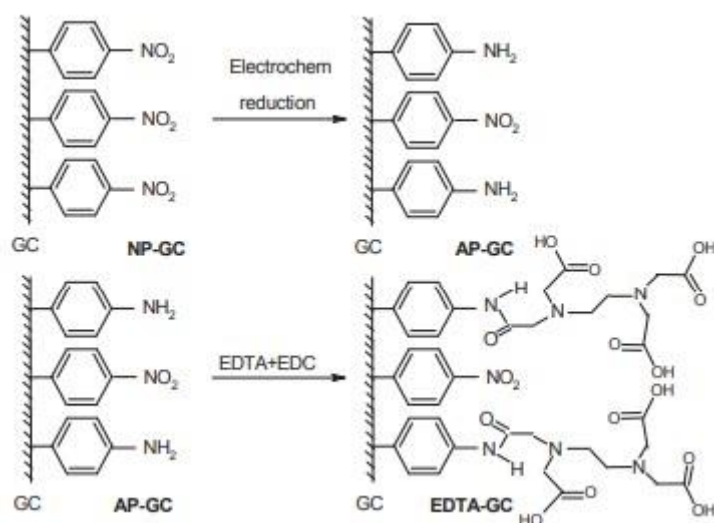
#### 2.5.2.1. a. Dépôt électrochimique de 4-nitrophényle et de 4-aminophényle

Des expériences électrochimiques ont été réalisées en utilisant un Potentio/Galvanostat (SP-300, Bio- Logic, France) composé d'une cellule à trois électrodes. L'électrode de travail utilisée était l'électrode en Carbone vitreux (CV); un fil en Platine qui a été utilisé comme contre électrode et une électrode en Calomel saturé (ECS) comme électrode de référence.

L'électrode de travail a été immergée dans du NBD 0,1 M. Par la suite, le 4-nitrophényle a été greffé électrochimiquement à la surface de l'électrode CV par la Voltamétrie cyclique (VC) avec un potentiel variant de -0,4V à +0,4 V et une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . Ensuite, l'électrode a été soumise à cinq balayages en appliquant un potentiel de -1,25V à +0,4V et une vitesse  $100 \text{ mV.s}^{-1}$  dans une solution de 0,1 M KCl, afin de réduire le 4 nitrophényle à 4-aminophényle à la surface du Carbone vitreux que l'on va appeler AP-GC. La modification de la surface et de la réduction des groupes nitro en amine.

#### 2.5.2.1.b. Modification de l'électrode AP-GC par EDTA

Afin de lier de manière covalente les groupes COOH activés aux groupes (EDTA) et  $\text{NH}_2$  à la surface de l'AP-GC l'électrode (**Figure 2.12**), l'électrode a été immergée pendant 12 heures dans une solution tamponnée de PBS contenant 0,1 M N-(3-Diméthylaminopropyl)-N'-ethylcarbo-diimide (EDC) et 0,01 M Ethylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA) à pH 7 [17].



**Figure 2.12 :** Dépôt électrochimique d'EDTA sur l'électrode de surface CV. [18]

### 2.5.2.2. Influence du pH de l'électrolyte support

Il est bien connu que l'effet du pH peut affecter la capacité de la complexation du  $Zn^{2+}$  et la sensibilité de sa détection dans l'ensemble.

L'effet du pH sur la réponse du capteur a été étudié à pH 7,0 et pH 4,5 en utilisant une Voltamétrie à Onde Carrée (SWV). L'intensité actuelle ( $I_p$ ) a été déterminée

de 869,5 à 479,4  $\mu A$  à pH 4,5 et de 537,8 à 309,9  $\mu A$  à pH 7,0 sur une large plage de concentration de  $2,5 \cdot 10^{-12}$  à  $1,98 \cdot 10^{-7} g L^{-1}$  vers les ions Zinc.

Le potentiel de pic dépendait fortement du pH, et le pic du courant diminue avec l'augmentation du pH. Cela peut s'expliquer par le fait que la capacité d'adsorption inférieure des métaux lourds ( $Zn^{2+}$ ) en raison de la compétition entre la formation de chélates groupes et des protons  $H^+$  sur les mêmes sites de coordination dans la solution à pH plus bas.

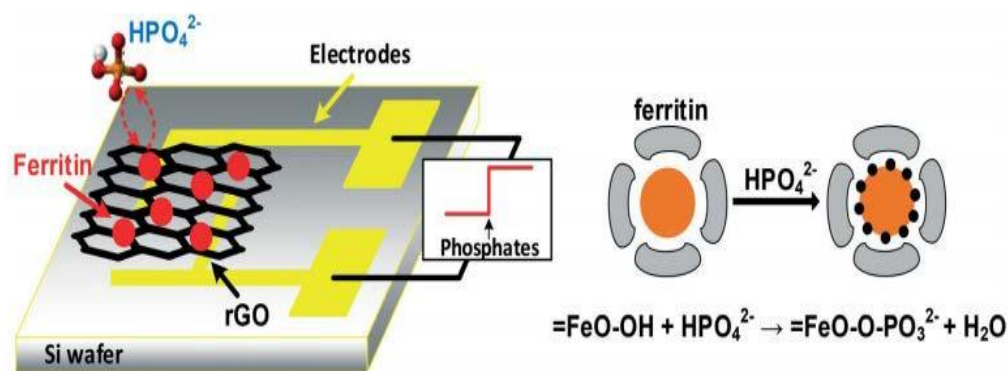
La limite de détection (LOD) du capteur Zinc EDTA-GC est  $3,74 \cdot 10^{-11} g L^{-1}$  avec une plage linéaire de  $2,50 \cdot 10^{-12}$  à  $2 \cdot 10^{-7} g L^{-1}$  vers  $Zn^{2+}$

### 2.5.3. Détecter l'orthophosphate $HPO_4^{2-}$

Le protocole de fabrication des capteurs afin de pouvoir détecter des ions de l'orthophosphate  $HPO_4^{2-}$  est mis au point à partir des travaux effectués par Shun Mao et *al* [19], les protocoles de la mise au point du capteur  $HPO_4^{2-}$  ont été optimisés. La solution monocouche d'oxyde de Graphène GO ( $10 mg.ml^{-1}$ ) dispersée dans l'eau déionisée. Dans le capteur FET, des électrodes en Or interdigitées avec une largeur de doigt et un espacement entre les doigts d'environ  $2 \mu m$  et une épaisseur de 50 nm ont été fabriquées en utilisant un procédé de lithographie optique sur une tranche de Silicium avec une couche supérieure de  $SiO_2$  formée thermiquement (épaisseur de 200 nm). Pour déposer les feuilles d'Oxyde de Graphène réduit (rGO) entre les électrodes d'Or, une méthode d'auto-assemblage a été utilisée, dans laquelle une suspension de GO diluée a été coulée

sur l'électrode et recuite dans un flux d'argon pendant 1 h à 400 ° C pour réduire le GO en rGO. Après cela, la ferritine a été marquée sur la surface rGO par incubation le dispositif capteur dans la solution de ferritine (10 mg. ml<sup>-1</sup>) pour 2 heures. Pour améliorer la stabilité de la ferritine sur la surface rGO, certains capteurs ont été traités avec un éditeur de liens (Ester N-hydroxysuccinimide de l'acide 1-pyrènebutyrique / C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>) avant l'incubation dans la solution de ferritine. Après l'incubation, de ferritine, électrodes ont été lavées avec de l'eau distillée plusieurs fois et utilisées pour le test de détection des ions.

Le panneau de gauche montre un schéma du rGO / ferritine plate-forme pour la détection pour la détection d'ions orthophosphates. Pour les capteurs FET à base de graphène, une sonde est nécessaire pour la détection sensible et sélective des ions cibles. En outre, de meilleures performances du capteur nécessitent que la sonde soit fermement attachée à la surface des nano feuilles rGO sans dégradant les propriétés électroniques de rGO. Dans cette étude, la ferritine est sélectionnée comme sonde spécifique pour les ions orthophosphates car il s'est avéré avoir une affinité de liaison élevée / rapide vitesse de réaction aux ions orthophosphate dans les applications d'élimination des ions phosphate.[20,21] Par exemple, une étude précédente ont signalé que la ferritine était sensible et pouvait retracer de faibles orthophosphates avec une capacité efficace d'élimination de phosphate. La ferritine est une protéine de stockage du Fer, qui a une structure à peu près sphérique avec un diamètre externe d'environ 12 nm et un diamètre de cavité interne de 8 nm. Dans son nanocage, la ferritine peut former un noyau minéral d'oxyde de Fer hydraté, qui agit comme un sorbant pour les orthophosphates, formant une nanoparticule de Fer-oxy hydroxyde-phosphate.



**Figure 2.13 :** Schéma de la plateforme de détection rGO / ferritine pour détection  $\text{HPO}_4^{2-}$

Dans le processus de détection, l'ion  $\text{HPO}_4^{2-}$  se lie au noyau de ferritine [Fe(III)] groupes oxyde- hydroxyde), entraînant une modification de la conductivité électrique de la feuille rGO.

En résumé, nous avons démontré un capteur FET rGO / ferritine pour la détection ultrasensible des ions orthophosphates( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) avec une LOD de 26 nM (correspondant à une concentration en phosphore de  $0,806 \mu\text{g L}^{-1}$ ), qui est un ordre de grandeur inférieur au niveau de phosphore total recommandé par l'USEPA( $25\mu\text{gL}^{-1}$ )pour les réservoirs d'eau.

La performance du capteur rGO / ferritine est très encourageante pour une faible concentration et une surveillance en temps réel d des ions l'orthophosphate ions et pourrait être encore améliorée en réglant le capteur les structures.

#### 2.5.4. Détecter le Sulfate $\text{SO}_4^{2-}$

La mise en place des électrodes conçues pour la détection des ions  $\text{SO}_4$  a été réalisée à partir des travaux effectués par Mojtaba Shamsipur et *al* [22]. Pour cela, un mélange est composé de 2 mg de l'ionophore Zn-L, 37 mg de PVC en poudre et 61 mg de plastifiant BA dans 3 ml de THF. Le mélange clair résultant a été évaporé lentement jusqu'à on obtient un mélange concentré huileux. Un tube en Pyrex (5mmde diamètre) a été plongé dans le mélange pendant environ 10 s de façon à ce qu'une membrane de 0,3 mm d'épaisseur s'est formée. Le tube a ensuite été tiré du mélange et maintenu à température ambiante pendant environ 1 h.

Le tube a ensuite été rempli d'une solution interne ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ). L'électrode a

## Chapitre 2 : Capteurs électrochimiques appliqués pour la détection des polluants chimiques

---

finaleme nt été conditionnée pendant 48 h par trempage dans une solution de Sulfate de Sodium  $1,0 \times 10^{-2}$  M. Une électrode Argent/Chlorure d'Argent ou un fil recouvert d'Argent/Chlorure d'Argent a été utilisé comme électrode de référence interne.

Pour préparer les électrodes en Graphite revêtues, des tiges de graphite de 10 mm de long et 3 mm de diamètre ont été utilisées. Un fil de cuivre blindé a été collé à une extrémité de la tige de graphite, et l'électrode a été scellée dans l'extrémité d'un tube en PVC d'environ le même diamètre avec de la résine époxy.

La surface de l'électrode de travail a été polie avec de fines suspensions d'Alumine sur un chiffon de polissage, traitée aux ultrasons dans de l'eau distillée et séchée à l'air. L'électrode en Graphite poli a été plongée dans la solution de la membrane mentionnée ci-dessus et le solvant a été évaporé. Une membrane s'est formée sur la surface du Graphite et l'électrode a pu se stabiliser pendant une nuit. L'électrode a finalement été conditionnée par trempage dans une solution de  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Pour les mesures EMF avec les électrodes à membrane polymère et les électrodes en Graphite revêtu ont été effectuées avec les assemblages de cellules suivants: Ag-AgCl | KCl (3 M) | solution interne,  $1,0 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /Membrane PVC/solution d'essai/Hg- $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , KCl (satd) (PME)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , KCl/échantillon de solution/membrane/surface de l'électrode en Graphite.

Les observations EMF ont été faites par rapport à une double jonction électrode au Calomel Saturé (SCE, Philips) avec la chambre remplie avec une solution de Nitrate d'Ammonium. Une double jonction argent /Argent électrode de Chlorure (Metrohm) contenant une solution de 3M de KCl a été utilisée comme électrode de référence interne. Il devrait être noté qu'une électrode en fil recouvert d'Argent /Chlorure d'Argent, conjointement avec une solution de remplissage interne contenant 3 M de solutions des deux  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et NaCl, peut également être utilisée

comme électrode de référence appropriée. Les activités ont été calculées selon la procédure Debye Huckel.

Les valeurs résultantes pour les deux électrodes sélectives d'ions Sulfate sont répertoriées dans le **Tableau 2.1**.

Electrode	Pente(mV.decade <sup>-1</sup> )	Plage linéaire (M)	Limite de détection (M)	Temps de réponse(s)
PME	-29.7	$5.0 \times 10^{-5}$ - $1.0 \times 10^{-1}$	$2.8 \times 10^{-5}$	<15
CGE	-29.3	$1.0 \times 10^{-7}$ - $1.0 \times 10^{-1}$	$8.5 \times 10^{-8}$	<15

**Tableau 2. 1.** Caractéristiques de réponse des électrodes sélectives aux ions Sulfate.

### 2.6. Conclusion

Les capteurs chimiques font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années. Parmi les différents types de capteurs envisagés, les capteurs à membrane polymérique à ion-sélectifs et qui occupent une place de choix car ils présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes (sensibilité élevée, faible coût, petite taille, temps de réponse plus court, construction simple). Dans ce cadre, les capteurs à membrane polymérique à ion-sélectifs présentent des potentialités importantes bien qu'ils aient été beaucoup moins développés industriellement. Cependant, on peut penser que, dans l'avenir, le développement de ce type de capteur sera poursuivi. Le but essentiel est d'améliorer la sélectivité de ce type de capteur et de développer des couches sensibles pouvant déposer facilement sur transducteurs et fonctionner à température ambiante [24].

### Références bibliographiques

- [1] Georges Asch, Les capteurs en instrumentation industrielle, Edition : 4, Publié par Dunod, 816.(1993).
- [2] Vessereau A. Essais inter laboratoires pour l'estimation de la fidélité des méthodes d'essais.Revue de statistique Appliquée. 22 (1974) 5-48.
- [3] S. Sukanuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, and S Wakabayashi, "SO<sub>2</sub> gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism", Solid State Ionics, Vol.126 (1999)175-17.
- [4] M. MEHRVAR, M. ABDI; Recent developments, characteristics, and potential applications of electrochemical biosensors;Analytical Sciences; 20 (2004) 1113 - 1126.
- [5] Céline CHOUTEAU, "Développement d'un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à cellules algales," Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, N° d'ordre 04- ISAL-0066,(2004).
- [6] H. H. van den Vlekkert and N. F. de RooijA. Van den Berg and A. Grisel, "Multi-ion sensing system based on glass-encapsulated pH-ISFETs and a pseudo-REFET", Sensors and Actuators B, Vol. 1 (1990)395-400.
- [7] Cédric AYELA, "Micromembranes résonantes à actionnement et détection piézoélectriques intégrés pour la détection de molécules biologiques en temps réel", Thèse de doctorat, Université PaulSabatier–ToulouseIII,(2007).
- [8] D. Xie, Y. Jiang, W. Pan and Y. Li, "A novel microsensor fabricated with charge-flow transistor and a Langmuir–Blodgett organic semiconductor film", Thin Solid Films, Vol. 424 (2003)247-252.
- [9] Iryna Humenyuk, "Développement des microcapteurs chimiques Chemfets pour l'analyse de l'eau", thèse de doctorat, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS,Toulouse,(2005).
- [10] Bansi D. Malhotra, Rahul Singhal, Asha Chaubey, Sandeep K. Sharma and Ashok Kumar, "Recent trends in biosensors", Current Applied Physics, Vol. 5(2005)92-97.
- [11] F. Reymond, D. Fermín, Hye Jin Lee, H. Girault , "Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications", Electrochimica Acta, Vol. 45 (2000) 2647-2662.

- [12] M.I.Rahmi ;Etude et modélisation d'électrodes a membrane polymère indicatrices d'ions. Application à la détection des tensioactifs ionique ; Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie(2000).
- [13] Joseph R. Stetter, William R.Penrose ;Sensors, Chemical sensors ,Electrochemical sensors, and ECS ; journal of the electrochemical society; 150 (2) (2003)S11-S16.
- [14] P.Clechet, N. Jaffrezic-Renault et C. Martelet, Les capteurs électrochimiques microniques ; Journal de physique IV, Colloque C1, supplément au journal de physique III ; 4 (1994) C1 283-293.
- [15] Hassan Ali Zamani , Mohammad Reza Ganjali , Farnoush Faridbod , Masoud Salavati-Niasari, Heptadentate Schiff-base based PVC membrane sensor for Fe(III)ion determination in water samples, Materials Science and Engineering C(2012),564-568.
- [16] A Sensitive Zinc Ion Electrode Based on Electrochemically Deposited Ethylene Diamine Tetra Acetic onto Glassy Carbon Surface Amina Touati<sup>1,2</sup>, Messaoud Benounis<sup>1,+</sup> , Abdesselam Babouri<sup>3</sup> , Houcine Barhoumi<sup>4</sup> and Merieme Bourourou<sup>4</sup> Materials Transactions, Vol. 57, No. 5 (2016) pp. 669 to 673 ©2016 The Japan Institute of Metals and Materials
- [17] M. A. Rahman, M. S. Won and Y. B. Shim: Anal. Chem. 75 (2003)11231129.
- [18] Z. Üstündağ and A. O. Solak: Electrochim. Acta 54 (2009)64266432.
- [19] Ultrasensitive detection of orthophosphate ions with reduced graphene oxide/ferritin field-effect transistor sensors† Shun Mao,<sup>ab</sup> Haihui Pu,<sup>a</sup> Jingbo Chang,<sup>\*a</sup> Xiaoyu Sui,<sup>a</sup> Guihua Zhou,<sup>a</sup> Ren Ren,<sup>a</sup> Yantao Chen<sup>ac</sup> and Junhong Chen<sup>\*a</sup> Environ. Sci.: Nano, 2017, 4, 856
- [20] J. F. Jacobs, M. N. Hasan, K. H. Paik, W. R. Hagen and M. C. M. van Loosdrecht, Biotechnol. Bioeng., 2010, 105,918–923.

[21] A.-M. Sevcenco, M. Paravidino, J. S. Vrouwenvelder, H. T. Wolterbeek, M. C. M. van Loosdrecht and W. R. Hagen, *Water Res.*, 2015, 76,181–186.

[22] Mojtaba Shamsipur, , Mohammad Yousefi, Morteza Hosseini, Mohammad Reza Ganjali, Hashem Sharghi, and Hossein Naeimi, A Schiff Base Complex of Zn(II) as a Neutral Carrier for Highly Selective PVC Membrane Sensors for the Sulfate Ion . *Anal. Chem.* 2001, 73,2869-2874

[23] Techniques de l'Ingénieur : Capteurs chimiques et biochimiques [P 360] [R420]

### 3.1.Introduction

L'électrochimie est la discipline d'étude des processus qui régissent les transferts de charge entre deux types de conducteur: un conducteur électronique qui assure le transport de charge par le déplacement d'électrons et un conducteur ionique, qui permet le transport de charge par le déplacement des ions [1]. Pour affronter les nouveaux défis liés aux problèmes analytiques, il y a un grand besoin d'effectuer plusieurs analyses simultanément et rapidement sur les mêmes échantillons, par une méthode analytique performante avec une haute sensibilité et une haute sélectivité [2]. Les techniques électrochimiques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en œuvre. Afin de pouvoir situer les travaux présentés dans ce manuscrit, un rappel des principales connaissances sur les techniques d'analyses électrochimiques est proposé dans ce chapitre, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la voltamétrie cyclique (CV) et la voltamétrie différentielle à onde carrée (SWV).

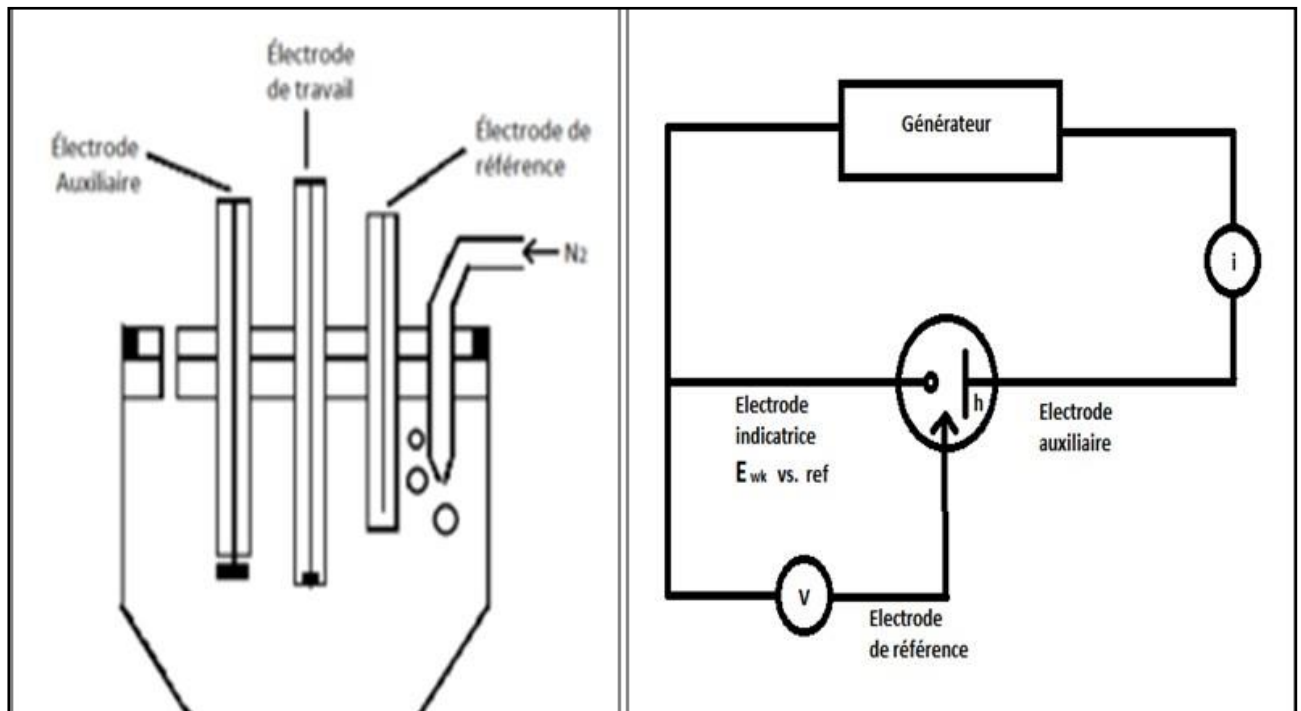
### 3.2. Techniques d'analyses électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré [3].

On peut ainsi distinguer :

#### 3.2.1. Voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie est une technique électrochimique stationnaire couramment employée notamment pour le contrôle des processus qui se produisent sur une surface d'un métal. Cette technique utilise un système de trois électrodes (électrode de travail (indicatrice), électrode de référence et une électrode auxiliaire) plongées dans un électrolyte support placé dans la cellule électrochimique sans agitation de la solution d'électrolyte (régime de diffusion naturel) (**Figure3.1**).



**Figure 3.1 :** Cellule à trois électrodes et notation utilisées pour les différentes électrodes.

La caractéristique principale de l'électrode de travail est que son potentiel peut varier dans le temps ; par conséquent, elle devrait être facilement polarisable contrairement à l'électrode de référence dont le potentiel reste constant pendant la mesure [4].

L'électrode auxiliaire ou la contre-électrode qui conduit l'électricité jusqu'à l'électrode de travail à travers la solution est généralement une électrode de platine [5].

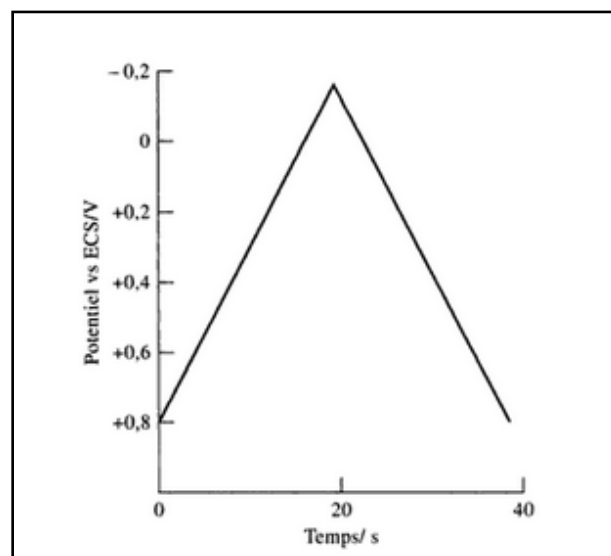
Dans le cas d'un système à deux électrodes (indicateur et référence), le potentiel de l'électrode indicatrice ne peut être connu de façon exacte, compte tenu de la chute ohmique au sein de la solution et des possibles variations du potentiel de référence [6].

La résistivité du milieu devient un facteur limitatif important pouvant rendre dans certains cas les polarogrammes inexplicables. Ceci explique la présence d'une troisième électrode [7].

La principale propriété de la voltamétrie cyclique est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction d'oxydo-réduction produisant à l'interface de l'électrode de travail dans une solution, et étudier le comportement des espèces en

solution (système rapide, réversible, nombre d'électrons échangés...).

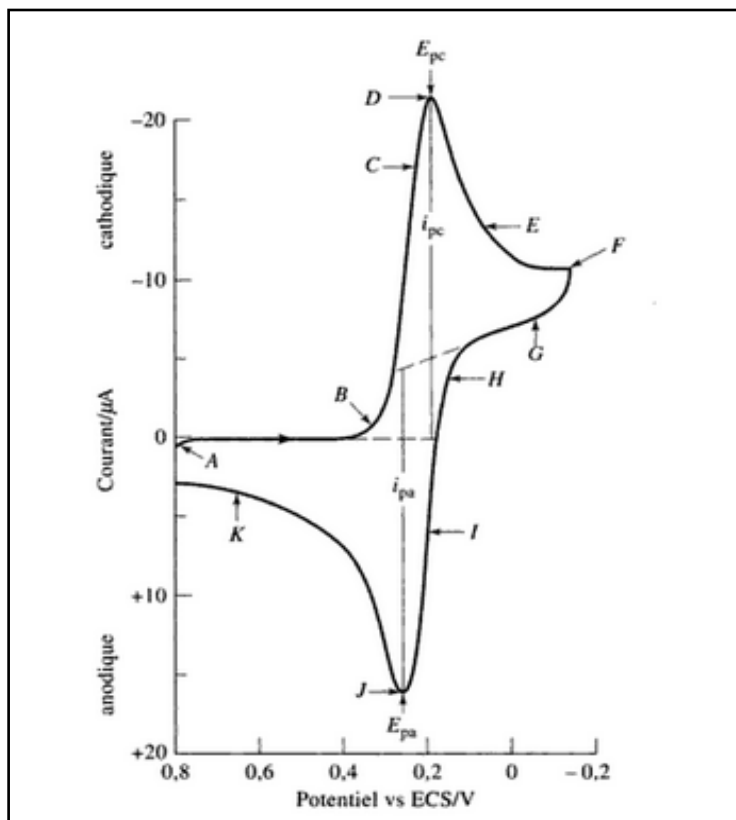
La voltamétrie cyclique (VC), est une méthode d'analyse électrochimique utilisée pour étudier réponse en courant d'une électrode statistique immergée dans une solution non agitée soumis à une tension de forme triangulaire telle que celle présentée à la(**Figure3.2**), on applique une tension qui varie linéairement (de +0.8 V à -0.15V) par apport une électrode de référence. On inverse alors la direction du balayage et on ramène la tension à sa valeur de départ. Ce cycle et est répété plusieurs fois. Les tensions pour lesquelles on effectue le changement de direction sont appelées potentiel de commutation, dans ce cas (-0.15 et +0.8V). Les valeurs de potentiel de commutation sont choisies en fonction du système étudié afin qu'une oxydation ou réduction du ou des analytes contrôlés par la diffusion se produise dans le domaine balayé. Selon la composition de l'échantillon, la direction du balayage initiale peut être soit négative (comme c'est le cas de la« **Figure 3.1.** » soit positif. Dans le cas présent, le balayage vers les tensions plus négatives est appelé balayage aller, et balayage retour dans le sens opposé. En générale la durée d'un cycle est très variable, elle peut aller de mois de 1 ms à plus de 100 s.



**Figure 3.2 :** Programmation en tension utilisée en voltampérométrie cyclique pour obtenir le voltamogramme de la figure 3.3 [8].

« **Figure 3.3.** » représente la réponse en courant en fonction de la tension appliquée est soumis a un balayage en tension de la (**Figure3.2**). Cette réponse se présente sous la forme de la courbe  $I = f(E)$ , appelé voltamogramme. Au potentiel initial de

+0.8V on observe un faible courant anodique qui diminue rapidement pour devenir nul lorsque le balayage a lieu. Ce courant initial a dû être une réaction d'oxydation ( $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + e$ ). A des potentiels plus positifs, ce courant augmenterait rapidement pour devenir très élevé. Quant la tension devient largement positive dans ce cas moins positive de le courant +0.4V, un courant cathodique apparaît (point B) issu de la réduction de l'espèce oxydée produite à l'aller ( $\text{Ox} + ne \rightarrow \text{Red}$ ). Le courant est maximum et le résultat de deux contributions. La première correspond au courant nécessaire à l'ajustement de la concentration de la surface du réactif à sa concentration d'équilibre imposée par la relation de Nernst. La seconde contribution est le courant contrôlé par la diffusion. Le premier courant décroît rapidement (point D et F) au fur et à mesure de l'extension de la couche de diffusion vers le sein de la solution [8].



**Figure 3.3:** voltamogramme cyclique d'une solution 6.0 mM en  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  et 1.0M en  $\text{KNO}_3$ [8].

$I_{pc}, I_{pa}$  : Courant de pic cathodique et anodique,  $E_{pc}, E_{pa}$  : potentiel de pic cathodique et anodique,  $E_{pc/2}, E_{pa/2}$  : potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique,  $\Delta E_p$  : différence de potentiel entre  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$ .

### 3.2.1.1. Expressions mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage allé (voltammétrie linéaire) par Randals et al. [9,10] pour des systèmes rapides, et par Delahay [11] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par Matsuda et al. [12] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nickolson et al. [13] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

Dans le cas d'un transfert de charge rapide  $Ox + ne \rightleftharpoons Red$

$$I_p = 0.269 An^{3/2} D_R^{1/2} C_R V^{1/2} \quad (mV) \quad (3.1)$$

$$E_p = E_{p_{1/2}} + \frac{0.029}{n} \quad (mV) \quad (3.2)$$

$$E_{p_a} - E_{p_c} = \frac{0.059}{n} \quad (V) \quad (3.3)$$

$$\frac{I_{p_a}}{I_{p_c}} = 1 \quad (3.4)$$

Dans le cas d'un transfert de charge semi-rapide

$$I_p = 0.269 An^{3/2} D^{1/2} C_R K_s V^{1/2} \quad (3.5)$$

Dans le cas d'un transfert de charge lent (irréversible)

$$I_p = 0.299 An(\alpha n)^{1/2} D_R^{1/2} C_R V^{1/2} \quad (3.6)$$

$K_s$ : Constante de vitesse,  $\alpha$ : Coefficient de transfert,  $D$ : Coefficient de diffusion ( $cm^2/s$ ),  $C$ : Concentration,  $V$ : Vitesse de balayage ( $V/s$ ),  $A$ : Surface d'électrode ( $cm^2$ ), et  $n$ : Nombre d'électrons.

### 3.2.1.2. Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes.

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage ( $I_p = f(V^{1/2})$ ) et ( $E_p = f(\log V)$ ) peut nous informer sur la nature de l'étape limitant du courant mesurée sur le mécanisme à l'électrode.

- Si  $I_p = f(V^{1/2})$  est une droite ; la réaction est régie par la diffusion pure.
- Si  $I_p = f(V^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants; le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption; et dans le cas ou la concavité est tournée vert l'axe des vitesses de balayage; le processus à l'électrode est associé à une réaction chimique.
- Si  $E_p = f(\log V)$  est une droite:
  - a) de pente nulle; la réaction à l'électrode est rapide.
  - b) de pente différente de zéro et égale à  $-30\alpha n$  (mV); il s'agit d'un transfert de charge lent.
- Si  $E_p = f(\log V)$  est une courbe et  $I_p = f(V^{1/2})$  est une droite; on affaire à des processus semi – rapide.

Dans ce cas; on note que pour un processus régit par la diffusion; le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce électro-active.

En électrochimie analytique et plus particulièrement en voltamétrie il est important de pouvoir interpréter les courbes courant-potentielle en fonction de la composition de la cellule d'électrolyse. La loi de Faraday permet de relier la quantité de matière électrolysée  $N_i$  (en mol) à la quantité d'électricité  $Q$  (en Coulomb) avec  $F$  la constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ) et  $n$  le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

$$N_i = Q/nF$$

Le courant  $I$  étant la quantité d'électricité par unité de temps ( $t$ ), la vitesse globale de réaction électrochimique  $V_{\text{globale}}$  ( $\text{mole/s Cm}^2$ ) peut être définie par la relation :

$$V_{\text{globale}} = \frac{i}{nFA} = \frac{J}{nF} = K_a C_R - K_c C_O \quad (3.7)$$

Avec

$J$  : la densité de courant. ( $A/ Cm^2$ );

$A$  : l'aire de l'électrode de travail ( $Cm^2$ );

$K_a$  et  $K_c$ : constant de vitesse ( $Cm/s$ ) et ;

$C_R$  et  $C_O$ : concentration Red et Ox (mole/ $Cm^3$ ).

### 3.2.1.3. Facteurs influençant la vitesse d'une réaction électrochimique et le courant

Considérons une réaction électrochimique globale  $Ox + né \Leftrightarrow Red$  que l'on peut décomposer en une série d'étapes à l'issue desquelles l'espèce dissoute, Ox, est réduite en l'espèce Red (**Figure3.4.**) En générale, le courant (ou la vitesse de la réaction électrochimique) dépend de la vitesse de processus [3] tels que :

- Le transfert électronique (transfert de charge) : c'est-à-dire le transfert des électrons de l'électrode vers les espèces électroactives ou inversement. Décrit par la loi de Butler-Volmer, ce phénomène implique que le courant évolue de façon exponentielle en fonction de la surtension appliquée à l'électrode de travail. Il dépend de la nature de l'électrode de travail.
- Le transfert de matière : c'est-à-dire le transport des espèces électroactives vers l'interface électrode-électrolyte. Ce transport a lieu par diffusion et il est décrit par les lois de Fick. Il en découle que le courant est proportionnel à la concentration en solution de l'espèce électroactive si la couche de diffusion est d'épaisseur constante (régime de diffusion stationnaire). En revanche, le courant décroît en  $t^{-1/2}$  dans le cas d'un régime de diffusion naturelle (loi de Cottrell) car l'épaisseur de la couche de diffusion est variable[14].
- les réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert électrochimique. il peut s'agir de processus homogènes tel que des protonations ou dimérisations ou de processus hétérogènes tel que des décompositions catalytiques à la surface d'électrode.
- D'autres réactions chimiques à la surface d'électrode, telle que adsorption désorption ou cristallisation (électrode position)[3].

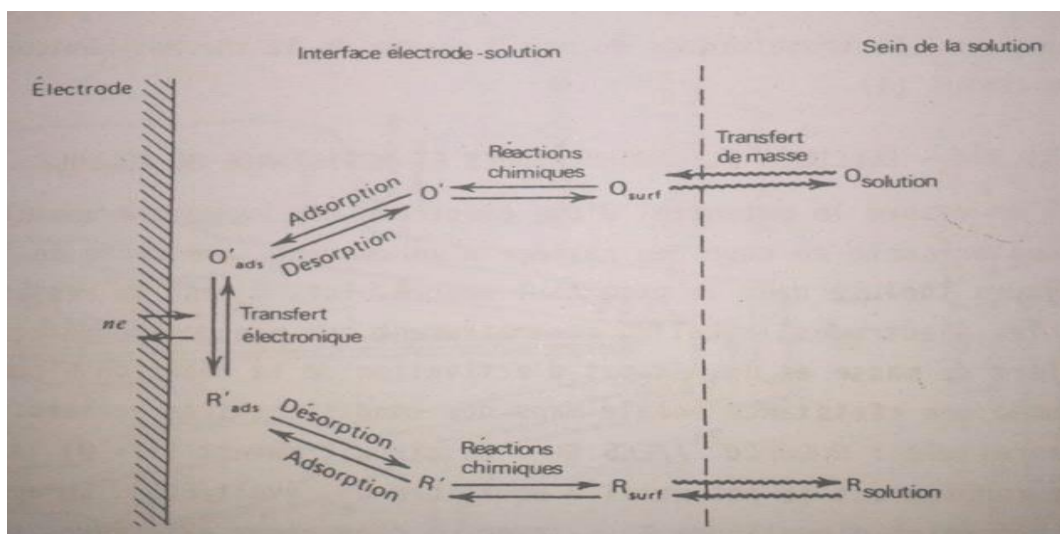


Figure 3.4 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique générale [3].

#### 3.2.1.4. Application de la voltammétrie cyclique dans le domaine des capteurs chimiques

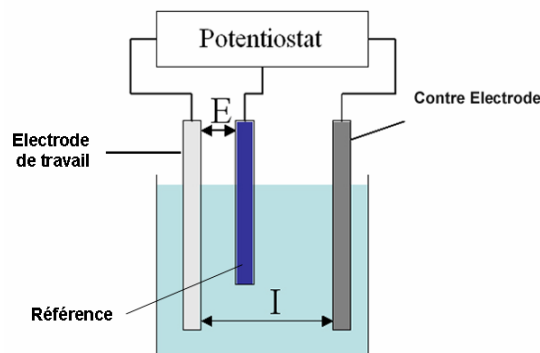
La voltammétrie cyclique s'applique avantageusement dans le domaine de capteurs chimique car elle permet d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu [15], et aussi pour fonctionnaliser la surface d'électrode de travail par électro- greffage (par exemple électro-greffage de sel de diazonium sur la surface d'électrode [16-18]). Cette technique non invasive qui ne requiert pas d'instrumentation complexe permettant des applications courantes en laboratoire. Il est possible d'employer cette technique non seulement pour caractériser le comportement et les propriétés des différentes couches fonctionnalisées sur la surface d'électrode de travail, mais également comme un moyen de transduction pour la détection des molécules cibles comme les métaux lourds [19-21], le brome [22] l'hydrazine [23], les nitrites ,les nitrates[24], et ainsi que le phénol [25].

### 3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

#### 3.2.2.1. Généralités

La technique de l'impédance électrochimique utilise un système de trois électrodes plongées dans un électrolyte support placé dans la cellule électrochimique (**Figure 3.5**). Les trois électrodes sont reliées à un montage constitué de la chaîne de mesure, Potentiostat. Ce dernier permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et de mesurer le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Le générateur de réponse en fréquence permet d'obtenir la forme sinusoïdale du signal de perturbation. La réponse à ce potentiel est un signal de courant alternatif qui sera analysé en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...). Le traitement du signal de réponse par l'analyseur en fréquence permet d'obtenir les valeurs réelles et imaginaires de l'impédance électrochimique du système.



**Figure 3.5** : Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.

Cette technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques inter-faciales [3],

Différents processus électrochimiques sont observés à l'interface métal/électrolyte en fonction de la fréquence : le transfert de charge se produit à hautes fréquences qui a lieu entre l'interface et le métal défini comme un phénomène rapide, tandis que le transport de matière a lieu à basses fréquences qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte, défini comme un phénomène plutôt lent. L'interface est également le lieu où se retrouvent les produits de corrosion, des réactions chimiques conduisant à l'adsorption et à la désorption de molécules au niveau de l'interface.

### 3.2.2.2. Théorie

La résistance électrique, c'est la capacité d'un élément à résister à la circulation du courant électrique. La loi d'Ohm définit en termes de résistance : le rapport entre la tension  $E$ , et le courant

$$R = \frac{E}{I} \quad (3.8)$$

Bien que cette loi explique le phénomène de la résistance, son utilisation est limitée à un seul élément de circuit (la résistance idéale).

Cependant, en réalité un circuit électrique contient des éléments qui présentent un comportement beaucoup plus complexe (capacité du condensateur, Inductance...). Ces éléments nous obligent à abandonner le concept simple de la résistance, et de le remplacer par l'impédance, un paramètre plus général du circuit électrique. Impédance vient du terme anglais « *impede* » signifiant faire obstacle.

Comme la résistance, l'impédance est une mesure de l'aptitude d'un circuit de résister à la circulation du courant électrique.

La définition d'impédance est une généralisation de la loi d'Ohm dans l'étude des circuits en courant alternatif.

Selon le vocabulaire et les notations normalisés par la Commission Electrotechnique Internationale (CEI), l'impédance d'un dipôle linéaire passif de bornes A et B est définie en régime sinusoïdal de courant et de tension par le quotient du nombre complexe image  $U$ , représentant la tension entre les bornes, par le nombre complexe image  $I$ , représentant le courant électrique à travers le dipôle.

$$Z = \frac{U}{I} \quad \text{Ohms } (\Omega) \quad (3.9)$$

Avec :

- U en Volte.
- I en Ampère.

En toute rigueur, il convient de faire la différence entre impédance et résistance : la résistance est une grandeur réelle, alors que l'impédance fait appel aux nombres complexes, comportant une composante imaginaire.

Un nombre complexe est un ensemble de deux nombres réels **a** et **b** on écrit :

$$Z = a + i b \text{ (ou } Z = a + j b) \quad (3.10)$$

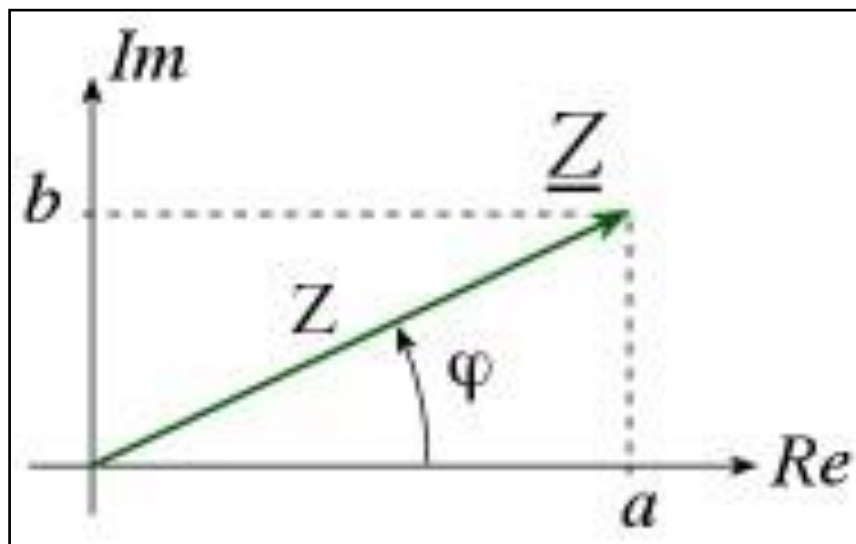
$i$  est la partie imaginaire avec  $i^2 = -1$  ou  $i = \sqrt{-1}$

Le symbole habituellement utilisé en mathématique pour représenter un imaginaire pur et la lettre  $i$ .

Les nombres complexes, notés habituellement  $z$ , peuvent ainsi être présentés de forme cartésienne d'une manière:

- algébrique :  $z = x + iy$
- ou vectorielle :  $z = (x, y)$

Le réel  $a$  est appelé partie réelle de  $z$  et se note  $\text{Re}(z)$ , le réel  $b$  est sa partie imaginaire et se note  $\text{Im}(z)$  ( **Figure 3.6.**).



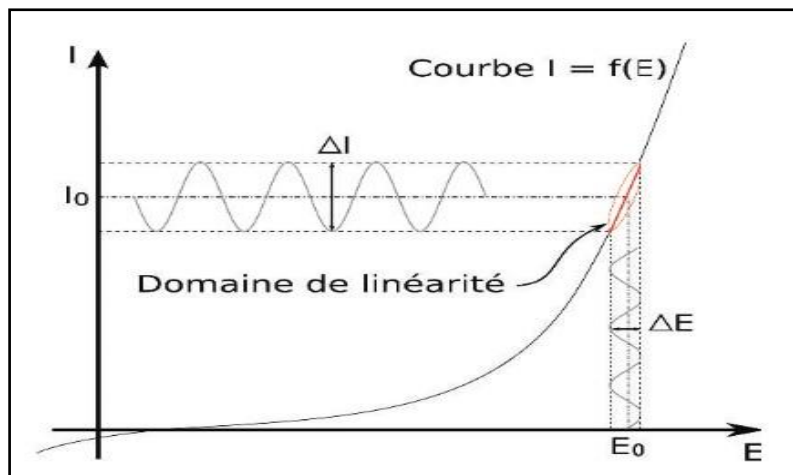
**Figure 3.6:** Représentation d'un nombre complexe dans l'espace à deux dimensions.

#### 3.2.2.3. Equilibre du système

La mesure d'un spectre SIE prend du temps. Le système mesuré doit être à un état d'équilibre pendant tout le temps de mesure. Une cause fréquente de problèmes dans les mesures et l'analyse par SIE est la dérive dans le système mesuré.

En pratique, un état d'équilibre peut être difficile à atteindre. La cellule peut être modifiée par adsorption des impuretés de la solution, la croissance d'une couche d'oxyde, l'accumulation de produits de réaction dans la solution, la dégradation du

revêtement, ou les changements de température, pour ne citer que quelques facteurs. Les outils d'analyse de la SIE peuvent donner des résultats très imprécis sur un système qui n'est pas à l'état stationnaire. Les systèmes électrochimiques étudiés n'étant généralement ni linéaires, ni stables dans le temps, un certain nombre de précautions s'impose. Il faut s'assurer que le système reste « quasi stable » sur toute la durée de la mesure, et que l'amplitude de la sinusoïde soit suffisamment faible pour que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé ( **Figure3.7** ).



**Figure 3.7:** Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation.

Le signal d'excitation, exprimée en fonction du temps, est de la forme

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.11)$$

où  $E_t$  est le potentiel au temps  $t$ ,  $E_0$  est l'amplitude du signal, et  $\omega$  est la fréquence radiale. La relation entre la fréquence  $\omega$  radiale (exprimé en radians / seconde) et la fréquence  $f$  (exprimée en hertz) est:

$$\omega = 2\pi f \quad (3.12)$$

Dans un système linéaire, le signal de réponse,  $I_t$ , est décalé en phase ( $\phi$ ) et possède une amplitude différente de celle de  $I_0$ .

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (3.13)$$

Une expression analogue à la loi d'Ohm permet de calculer l'impédance du système en tant que:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (3.14)$$

Il est possible d'exprimer l'impédance en fonction complexe. Le potentiel est décrit comme :

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (3.15)$$

Et la réponse de courant :

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (3.16)$$

L'impédance est alors représentée par un nombre complexe,

$$Z_{(\omega)} = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (3.17)$$

#### 3.2.2.4. Impédance de différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution.

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. La chute ohmique est classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte  $R_e$  [26]. L'impédance de la chute ohmique est

$$Z_{R_e}(\omega) = R_e \quad (3.18)$$

#### *Impédance de la double couche*

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions [27]. 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 [28] :

$$Z_C(\omega) = -\frac{1}{j\omega C} \quad \text{Avec, } C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{e} \quad (3.19)$$

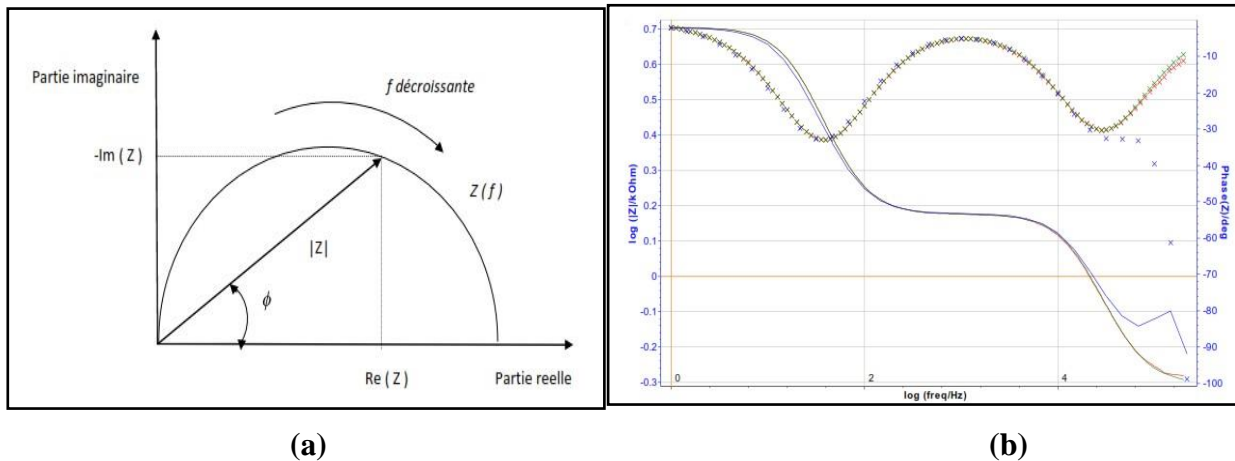
Où C est la capacité,  $\varepsilon$  la permittivité relative du diélectrique,  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide, A l'aire de réaction et e l'épaisseur du diélectrique,  $\omega$  : La pulsation en [rad s<sup>-1</sup>] (avec  $\omega = 2\pi f$  où f est la fréquence du signal en Hertz)

#### *Résistance de transfert de charge $R_{tc}$*

L'impédance électrochimique traduit la contribution électrochimique du système à la réponse électrique observée [29], elle comprend toujours une résistance au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge  $R_{tc}$ ,

#### *Représentation traditionnelle des données*

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs  $Z(\omega)$  en abscisse et  $-Z(\omega)$  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 à 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 3.8**).



**Figure 3-8 :** Représentation graphique des diagrammes :(a) de Nyquist, et (b) de Bode

### *Schémas électriques équivalents*

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée, par analogie, à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine, etc....) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance  $R$ , capacité  $C$ , inductance  $L$ ) associés aux phénomènes physico-chimiques observés [29].

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance  $R$ , la capacité  $C$  ou même l'inductance  $L$  dont l'impédance est donnée par la relation suivante :

$$Z_L = jL\omega \quad (3.20)$$

Qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes (batteries par exemple) [30].

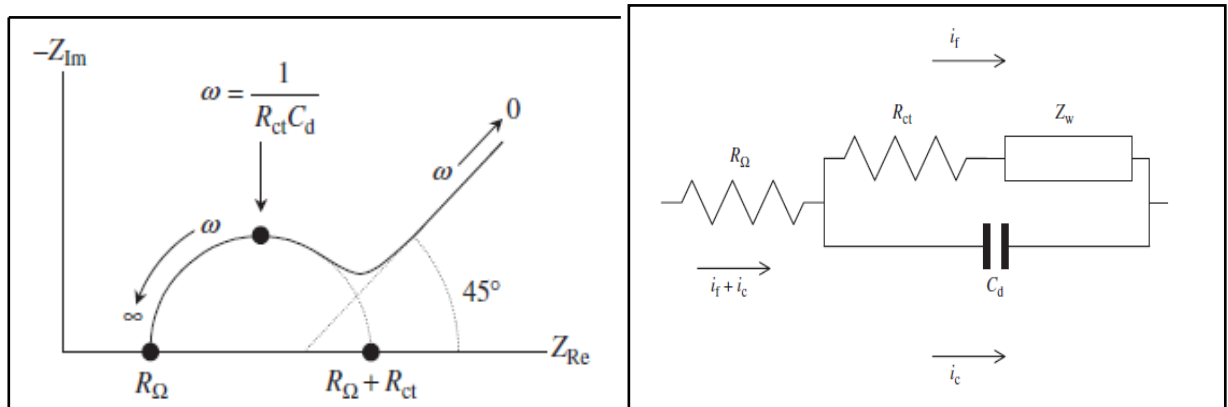
D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg, qui caractérise les phénomènes de transport de masse (diffusion), qui apparaît lorsque le porteur de charge diffuse à travers un matériau.

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une résistance au transfert de

Masse(matière) et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Ou } Z_W = \frac{\sqrt{2}\sigma}{\sqrt{j2\pi f}} \quad (3.21)$$

Où  $\sigma$  désigne le coefficient de Warburg. L'impédance de Warburg est représentée dans le plan complexe, par une droite à 45° des axes ( **Figure 3.9.** ).



**Figure 3-9 :** Impédance du circuit équivalent de Randles: cas d'une couche de diffusion [31].

### 3.2.2.5. Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est la catégorie de la spectroscopie d'impédance qui a été largement utilisée dans de nombreux domaines de l'électrochimie, par exemple, pour étudier la cinétique des réactions aux électrodes, la double couche, les batteries, la corrosion, l'électrochimie à l'état solide. La SIE s'est montrée comme une technique intéressante pour la caractérisation, l'analyse et l'étude des piles à combustible [32], l'électrodéposition [33], les batteries [34, 35], et les phénomènes de corrosion [36]. Elle a été largement utilisée comme un outil pour étudier la cinétique d'électrode, les polymères conducteurs, les semi-conducteurs, les tissus d'origine animale et végétale, et le matériel en général[37]. Grâce à sa grande sensibilité pour sonder les propriétés interraciales d'une surface d'électrode et sa capacité pour la caractérisation des interfaces électrode/électrolyte, la SIE a été largement appliquées aux biocapteurs aux cours des dernières années [38-43]. En plus, de surveiller l'effet du processus de reconnaissance, la spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode utile pour rechercher l'état de la

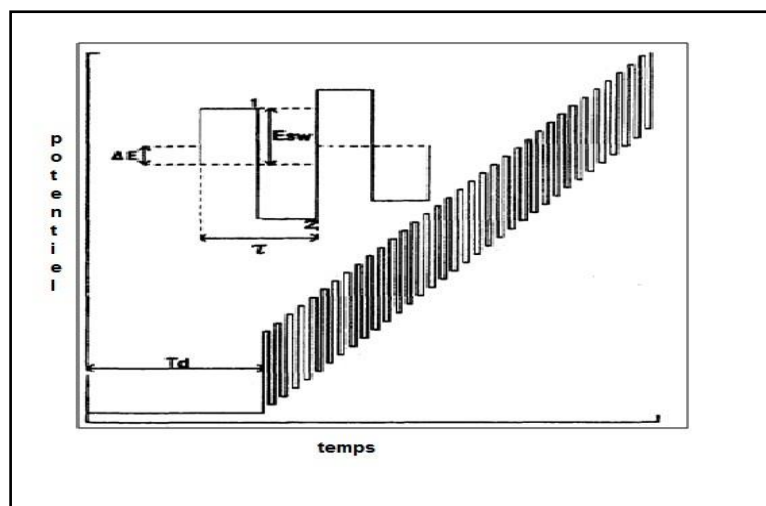
surface de l'électrode après modification [44-46]. Il s'agit d'un pas important dans le développement de différents types de capteurs électrochimiques basés sur des couches polymériques sur des surfaces de matériaux conducteurs [47-53].

### 3.2.3. Voltamétrie différentielle à onde carrée (SWV)

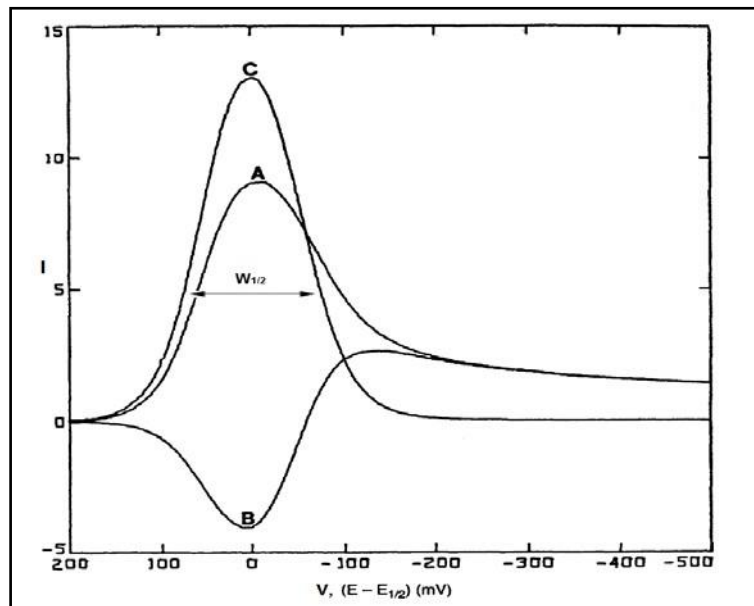
La Voltamétrie à onde carrée (SWV), est basée sur la variation de potentiel, appliqué à l'électrode de travail, en fonction du temps, est constitué d'un escalier de potentiel, sur les marches duquel une impulsion de potentiel de période  $T = (1 / f)$  (typiquement la fréquence  $f$ ), et d'amplitude constante  $\Delta E$ .

Le signal mesuré est la différence  $\Delta I = I_C - I_f$  entre les courants mesurés à la fin de chaque montant,  $I_C$  (courant capacitif à  $t_1$ ) et pulse descendant de l'onde carrée,  $I_f$  (courant faradique à  $t_2$ ) voire « **Figure 3.10.** ».

Le principal avantage de la voltamétrie à onde carrée est permet de varier le potentiel à des vitesses de balayage beaucoup plus élevées (de l'ordre de  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ ) et ainsi d'améliorer la sensibilité avec des limites de détection très faibles, en prenant avantage des réponses. Non seulement par la réduction du temps d'analyse (un voltammogramme peut être enregistré en quelques secondes), mais également par une augmentation du rapport ( $I_f / I_C$ ). En effet, après une variation instantanée de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique.



**Figure 3.10** : Variation de potentiel en fonction du temps d'un voltammogramme à onde carrée [54].



**Figure 3.11** : Voltammogramme à onde carrée pour un système réversible,  $I_c$ ,  $I_r$  et  $\Delta I$  représentent respectivement, le courant aller(A), le courant retour(B) et le rapport entre les deux courants  $I_c$ ,  $I_r$ (C) [54].

Dans le cas d'un système réversible, le courant différentiel  $\delta I_p$  est proportionnel à la concentration des analytes correspondants selon l'équation (3.22) :

$$\delta I_p = nFC \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \quad \text{Avec } \Omega = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT}\right) \quad (3.22)$$

Avec

$\delta I_p$  : Le courant différentiel (A) ;

**C**: La concentration de l'espèce électroactive ( $\text{mol m}^{-3}$ ) ;

**D**: Le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) ;

$\Delta E$  : L'amplitude du signal carré (V).

Dans le domaine de fréquences où le système peut être considéré comme réversible ( $\delta I_p$  proportionnel à la concentration des analytes) et pour de faibles amplitudes de potentiel, la courbe obtenue présentée en « **Figure 3.11** » a une forme gaussienne et la largeur à mi-hauteur du pic  $W_{1/2}$  est définie par la relation suivante :

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad (3.23)$$

A partir de cette mesure réalisée sur un pic isolé, il est possible de déterminer le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique d'une manière plus précise qu'en voltamétrie cyclique [54].

### 3.2.3.1. Application de la Voltamétrie différentielle à onde carrée

La voltamétrie à onde carrée (SWV) a été utilisée pour la caractérisation électrochimique. Elle est une méthode rapide, précise et rentable, cette technique est très importante pour la détection sélective et sensible des métaux lourds (Zinc, Fer, Cadmium, Plomb.....) dans des échantillons réels: des échantillons d'eau [55, 56], des extraits de cendres volantes et des eaux minérales [57], de l'eau minière [58], des repas [59], des eaux usées [60, 61], de l'eau, des aliments et des échantillons pharmaceutiques [62].

### 3.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes consacrés à détailler les techniques électrochimiques d'analyse. Ces techniques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en œuvre, elles peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré, les techniques, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la voltamétrie cyclique (VC) et la voltamétrie différentielle à onde carrée (SWV). La principale propriété de la VC est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction d'oxydo-réduction produisant à l'interface de l'électrode. SIE a été largement utilisée pour étudier la cinétique des réactions aux électrodes, elle est fréquemment utilisée pour la détermination des paramètres de transfert de charge et les études de structure du double couche, les propriétés interfaciales d'une surface d'électrode et sa capacité pour la caractérisation des interfaces électrode/électrolyte. Elle est une méthode utile pour rechercher l'état de la surface de l'électrode après modification.

#### Références bibliographiques

- [1] M.Pourbaix,"Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 40.
- [2] I. Naranjo Rodriguez, J. L. Hidalgo deCisneros,"Organic analysis in environmental samples by electrochemical methods. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Instrumentation and Application", John Sons, United Kingdom, 4(2000)3035-3064.
- [3] A. Bard and L.Faulkner,Electrochemical methods: Fundamentals and applications", John Miley & sons, Inc.2001.
- [4] Z. Borkowska et al,"Double layer structure at the mercury/N-methylformamide interface", J. Electroanal. Chem., Vol. 124, 1981, pp. 263-275.
- [5] A.M.Bond,"Techniques and procedures for polarography in anhydrous hydrogen fluoride: Fabrication of a teflon DME by electrical discharge", J. Electroanal. Chem., Vol. 39, 1972, pp.137-146.
- [6] C. Lamy, P.Malaterre,"Analyse théorique du fonctionnement et de la stabilité d'un système potentiostatique a large bande passante avec correction automatique de chute ohmique", J. Electroanal. Chem., Vol. 32,1971, pp.137-151.
- [7] J.Tacussel,"Facteurs déterminant le temps de réponse d'un potentiostat. Technique nouvelle pour la mise en œuvre de la méthode de la "préimpulsion" potentiostatique", J. Electrochim. Acta., Vol. 11, 1966, pp.437-447.
- [8] D. Arvid Skoog, F. J. Holler, T. A.Nieman,"Principes d'analyse instrumentale, traduction et révision scientifique de la 5<sup>eme</sup> édition américaine par Claudine Buess-Herman et Freddy Dumont", (université libre de Bruxelles), 2003 p.655.
- [9] J. E. B.Randles, "A cathode ray polarograph", Trans. Faraday Soc., Vol. 44, 1948, p.327.
- [10] A. Ševčík et , Collect.Czech,"Oscillographic polarography with periodical triangular voltage", Chem. Commun.,Vol. 13,1948,pp. 349-377.  
<https://doi.org/10.1135/cccc19480349>.

- [11] P.Delahay, "Unified Theory of Polarographic Waves1", *J. Am. Chem. Soc.*, 75(6), 1953, pp. 1430–1435.
- [12] H. Matsuda, Y.Ayabe, "The theory of the cathode-ray polarography of Randles-Sevcik, *Zeitschrift fuer Elektrochimie and Angewandte Physikalische Chemie*", *Z. Electrochem.*, 59, 1955, pp. 494-503.
- [13] R. S. Nicholson, and Irving.Shain, "Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems", *Anal. Chem.*, Vol. 36 (4), 1964, pp 706–723.
- [14] SébastienDELILE, "Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces d'explosifs par concentration en milieu liquide", Thèse de doctorat de l'université François – Rabelais de Tours, 2013, p. 49.
- [15] G.CAUQUIS etD.SERVE, "Quelques observations relatives aux voltammétries sur électrode de carbone vitreux dans les milieux aprotiques", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 34, 1972, pp. A1-A6.
- [16] R. BOURGEOIS et A.DELAY, «Contribution de la voltammétrie a l'étude du comportement électrochimique, sur électrode de mercure, de certains ortho- et para-nitrophenylazobenzenes", *Electrochim. Acta*, Vol. 22(8), 1977, pp.857-865.
- [17] N. Zehani, P. Fortgang, M. S. Lachgar, A. Baraket , M. Arab, S. Dzyadevych, R. Kherrat, N.Jaffrezic-Renault, "Highly sensitive electrochemical biosensor for bisphenol A detection based on a diazonium-functionalized boron-doped diamond electrode modified with a multi-walled carbon nanotube-tyrosinase hybrid film", *Biosens. Bioelectron.*, Vol. 74, 2015, pp.830–835.

- [18] Z. Üstündağ, A. Osman Solak, "EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization", *Electrochim. Acta*, Vol. 54(26), 2009, pp. 6426–6432.
- [19] N. Ruecha, N. Rodthongkum, D. M. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, C. S. Henry, "Sensitive electrochemical sensor using a graphene–polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II)", *Anal. Chim. Acta*, Vol. 874, 2015, pp. 40–48.
- [20] M. Yüce, H. Nazır, G. Dönmez, "Using of *Rhizopus arrhizus* as a sensor modifying component for determination of Pb(II) in aqueous media by voltammetry", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2010, pp. 7551–7555.
- [21] W. Zhang, J. Yin, F. Min, L. Jia, D. Zhang, Q. Zhang, J. Xie, "Cyclic voltammetry analysis of copper electrode performance in Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> solution and optical property of electrochemically synthesized CuWO<sub>4</sub> nanoparticles", *J. Alloys and Compounds*, Vol. 690, 2017, pp. 221–227.
- [22] B. Bennett, J. Chang, A. J. Bard, "Mechanism of the Br<sup>-</sup>/Br<sub>2</sub> Redox Reaction on Platinum and Glassy Carbon Electrodes in Nitrobenzene by Cyclic Voltammetry", *Electrochim. Acta*, Vol. 219, 2016, pp. 1–9.
- [23] H. Heydari, M. B. Gholivand, A. Abdolmaleki, "Cyclic voltammetry deposition of copper nanostructure on MWCNTs modified pencil graphite electrode: An ultra-sensitive hydrazine sensor", *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 66, 2016, pp. 16–24.

- [24] A. Terbouche , S. Lameche, C. Ait-Ramdane-Terbouche, D. Guerniche ,  
D. Lerari, K. Bachari, D. Hauchard,"A new electrochemical sensor based on carbon  
paste electrode/Ru(III) complex for determination of nitrite: Electrochemical  
impedance and cyclic voltammetry measurements", Measurement , Vol. 92, 2016,  
pp. 524–533.
- [25] B. Idbelkas, D.Takky,"Traitement électrochimique d'eaux usées chargées de  
phénol : étude comparative sur des électrodes de dioxyde de plomb et de  
platine", Ann. Chim. Sci. Mat., Vol. 26 (2), 2001, pp.33-44.
- [26] J.Newman,"Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode",  
J. Electrochem. Soc., Vol. 117(2), 1970, pp. 198–203.
- [27] S. Amokrane et J. P.Badiali,"Analysis of the Capacitance of the Metal—  
Solution Interface: Role of the Metal and the Metal—Solvent Coupling", Vol.  
22, of the series: Modern Aspects of Electrochemistry, 1992, pp. 1–95.
- [28] D. LOVEDAY, P. PETERSON, B.RODGERS,"Evaluation of Organic Coatings  
with Electrochemical Impedance Spectroscopy part1: fundamental of  
electrochemical impedancespectroscopy", JCT Coatings Tech, 2004, pp. 46-  
52.
- [29] E. L.DIN-STIRBU,"Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium  
utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de  
chauffage", Thèse de doctorat. INSA de Lyon,2005.PP46-48.
- [30] S. Hong et L. Tai-Chin,"Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery  
Research and Development", Rapport technique 31, Solartron, 1996.
- [31] Cynthia G.Zoski,"Handbook of Electrochemistry", Las Cruces, New Mexico,  
USA 2007.
- [32] D. Malkoa, , T. Lopesb, , E. A. Ticianellib, , A.Kucernaka,"A catalyst layer

- optimisation approach using electrochemical impedance spectroscopy for PEM fuel cells operated with pyrolysed transition metal-N- C", *Catalysts Journal of Power Sources*, Vol. 323, 2016, pp. 189–200 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.035>).
- [33] S. Ramalingam, K. Balakrishnan, S. Shanmugasamy and, A. Subramania, "Electrodeposition and characterisation of Cu–MWCNTs nanocomposite coatings", *Surface Engineering*, Vol. 33(5), 2017, pp.369-374.
- [34] A. Ganesan, A. Varzi, S. Passerini, M. M. Shaijumon, "Graphene derived carbon confined sulfur cathodes for lithium-sulfur batteries: Electrochemical impedance studies", *Electrochim. Acta*, Vol. 214, 2016, pp. 129–138.
- [35] I.A. Jiménez Gordon, S. Grugeon, H. Takenouti, B. Tribollet, et al., "Electrochemical Impedance Spectroscopy response study of a commercial graphite-based negative electrode for Li-ion batteries as function of the cell state of charge and ageing", *Electrochim. Acta*, Vol. 223, 2017, pp.63–73.
- [36] S. Ben Aoun, M. Bouklah, K.F. Khaled, B. Hammouti, "Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigations of Steel Corrosion in Acid media in the presence of Thiophene Derivatives", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol.11, 2016, pp.7343–7358.
- [37] L. A. Tobias Kogel, E. Boschmann, J. Baur, "Lubricant induced metal corrosion - an electrochemical impedance spectroscopy approach", *Goriva i maziva*, Vol.55, 2016, pp. 131-135.
- [38] M. V. Riquelme, H. Zhao, V. Srinivasaraghavan, A. Pruden, P. Vikesland, M. Agah, "Optimizing blocking of nonspecific bacterial attachment to impedimetric biosensors", *Sensing and Bio-Sensing Research*, Vol. 8, 2016, pp. 47–54 (<http://dx.doi.org/10.1016/j.sbsr.2016.04.003>)

- [39] M. S. Wiederoder, I. Misri, D. L. De Voe, "Impedimetric immunosensing in a porous volumetric microfluidic detector", *Sens. Actuators B.*, Vol. 234, 2016, pp. 493–497.
- [40] E. B. Bahadır, and M. K. Sezgintürk, "A review on impedimetric biosensors", *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, Vol. 44(1), 2016, pp. 248-262.
- [41] Zhe-Han Yang, Y. Zhuo, R. Yuan, and Ya-Qin Chai, "Amplified impedimetric aptasensor combining target-induced DNA hydrogel formation with pH-stimulated signal amplification for the heparanase assay", *Nanoscale*, Vol.9, 2017, pp. 2556-2562.
- [42] Seon-Ah Jin, S. Poudyal, E. E. Marinero, R. J. Kuhn, L. A. Stanciu, "Impedimetric Dengue Biosensor based on Functionalized Graphene Oxide Wrapped Silica Particles", *Electrochim. Acta*, Vol. 194, 2016, pp. 422–430.
- [43] A. Hushegyi, D. Pihíková, T. Bertok, V. Adam, R. Kizek, J. Tkac , "Ultrasensitive detection of influenza viruses with a glycan-based impedimetric biosensor", *Biosens. Bioelectron.*, Vol. 79, 2016, pp. 644–649.
- [44] F.S. Husairia, J. Rouhia, K.A. Eswara, C.H. Raymond Ooid, M. Rusopa, S. Abdullaha, "Ethanol solution sensor based on ZnO/PSi nanostructures synthesized by catalytic immersion method at different molar ratio concentrations: An electrochemical impedance analysis", *Sens. Actuators A*, Vol. 236, 2015, pp. 11–18.
- [45] A. Sharma, J. K. Bhattarai, S. S. Nigudkar, S. G. Pistorio, A. V. Demchenko, K. J. Stine , "Electrochemical impedance spectroscopy study of carbohydrate-terminated alkanethiol monolayers on nanoporous gold: Implications for pore wetting", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 782, 2016, pp. 174–181.
- [46] J. K. Bhattarai, Y. H. Tan, B. Pandey, K. Fujikawa, A. V. Demchenko, K.

- J. Stine, "Electrochemical impedance spectroscopy study of Concanavalin A binding to self-assembled monolayers of mannosides on gold wire electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 780, 2016, pp. 311–320.
- [47] H. Bagheri, N. Pajoohepour, A. Afkhami and H. Khoshshafar , "Fabrication of a novel electrochemical sensing platform based on a core–shell nano-structured/molecularly imprinted polymer for sensitive and selective determination of ephedrine", *RSC Adv.*, Vol. 6, 2016, pp. 51135-51145.
- [48] L. Mendecki , N. Callan , M. Ahern , B. Schazmann and A. Radu, "Influence of Ionic Liquids on the Selectivity of Ion Exchange-Based Polymer Membrane Sensing Layers", *Sensors*, Vol. 16(7), 2016, p. 1106.
- [49] G. Evtugyn ,T. Hianik, "Electrochemical DNA sensors and aptasensors based on electropolymerized materials and polyelectrolyte complexes, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*", Vol. 79, 2016, pp. 168–178.
- [50] B. Rezaei, , M. K. Boroujeni, A. A. Ensafi, "Development of Sudan II sensor based on modified treated pencil graphite electrode with DNA, o-phenylenediamine, and gold nanoparticle bioimprinted polymer", *Sens. Actuators B.*, Vol. 222, 2016, pp. 849–856.
- [51] Y. Li, H. Song, L. Zhang, P. Zuo, Bang-ce Ye, J. Yao , W. Chen, "Supportless electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer modified nanoporous microrod for determination of dopamine at trace level", *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 78, 2016, pp. 308–314.
- [52] J. Bai, X. Zhang, Y. Peng, X. Hong, Y. Liu, S. Jiang, B. Ning , Z. Gao, "Ultrasensitive sensing of diethylstilbestrol based on AuNPs/MWCNTs-CS composites coupling with sol-gel molecularly imprinted polymer as a recognition element of an electrochemical sensor", *Sens. Actuators B*, Vol. 238, 2017, pp. 420–

426.

- [53] Y. Hu, B. Liang, L. Fang, G. Ma, G. Yang, Q. Zhu, S. Chen, and X. Ye, "Antifouling Zwitterionic Coating via Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization on Enzyme-Based Glucose Sensors for Long-Time Stability in 37 °C Serum", *Langmuir*, 2016, Vol. 32 (45), pp. 11763–11770.
- [54] Joseph WANG, "Analytical electrochemistry, Second Edition", Wiley-VCH; 2000, pp 72, 73
- [55] J. M. Zen, D. M. Tsai, H. H. Yang, "Sensitive Determination of Zinc(II) in Real Samples Using a Poly(4-vinylpyridine)/Mercury Film Electrode, Sensitive Determination of Zinc(II) in Real Samples Using a Poly(4-vinylpyridine)/Mercury Film Electrode", *Chinese Chemical Society*, Vol. 50, 2003, pp. 375-380.
- [56] L. Tang, X. Dai, K. Zhong, D. Wu, X. Wen, "A novel 2, 5-diphenyl-1, 3, 4-oxadiazole derived fluorescent sensor for highly selective and ratiometric recognition of  $Zn^{2+}$  in water through switching on ESIPT", *Sens. Actuators B* vol. 203, 2014, pp. 557–564. *Sens. Actuators B*, Vol. 203, 2014, pp. 557–564.
- [57] Królicka, A. Bobrowski, "Employing a magnetic field to amplify zinc signal obtained at bismuth film screen-printed electrodes generated using dual bismuth precursor", *Electrochim. Acta*, Vol. 187, 2016, pp. 224–233.
- [58] S. Uba, B.R. Horrocks, A. Uzairu, M.S. Sallau, H. Abba, "Comparative Studies of Heavy Metals in Mine Water by Square Wave Stripping Voltammetry and Atomic Spectroscopy", *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, Vol. 4, 2014, pp. 417-429.
- [59] C. Locatelli, "Heavy Metals in Matrices of Food Interest: Sequential Voltammetric Determination at Trace and Ultratrace Level of Copper, Lead, Cadmium, Zinc, Arsenic, Selenium, Manganese and Iron in Meals", *Electroanal.*, Vol.16, 2004, pp. 1478–1486.

[60] M. Á.G. Rico, M. Olivares-Marín, E.P. Gil, "A Novel Cell Design for the Improved Stripping Voltammetric Detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) on Commercial Screen-Printed Strips by Bismuth Codeposition in Stirred Solutions", *Electroanal.*, Vol. , pp. 2608–2613.

[61] M. Hosseini, S.D. Abkenar, M.R. Ganjali, F. Faridbod, "Determination of zinc(II) ions in waste water samples by a novel zinc sensor based on a new synthesized Schiff's base", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 31, 2011, pp. 428–433.

[62] E. Roy, S. Patra, R. Madhuri, P.K. Sharma, "Development of an imprinted polymeric sensor with dual sensing property for trace level estimation of zinc and arginine", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 49, 2015, pp. 25–33.

## **4.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous sommes intéressés à l'élaboration d'un nouveau capteur électrochimique basé sur une électrode de Carbone Vitreux (CV) modifiée avec une membrane en PVC plastifié comprenant du nitrate de Tétradodécyl Ammonium Nitrate (TDAN) et deux plastifiants différents qui sont le [bis (2-éthylhexyl) sebcate (DOS) et di-butyle phtalate (DBP)] pour la détection ions Nitrate. Ces membranes ont été déposés électrochimiquement à la surface de l'électrode de Carbone vitreux (CV). La voltamétrie cyclique(VC), a été utilisée pour la caractérisation du capteur élaboré.

La sensibilité et la sélectivité de ce capteur sélectif au Nitrate ont été étudiées et testées dans des solutions aqueuses et réelles à pH 7. En plus du Nitrate, les ions de Chlore ont été utilisés pour les mesures d'interférence. On a choisie la wilaya de Khenchela pour tester le modifié capteur de Nitrate.

## **4.2. Procédure expérimentale**

### **4.2.1. Matériel électrochimique**

Les mesures électrochimiques réalisées au cours de ce travail font appel à un système à trois électrodes (**Figure 4.1**). Il comprend une électrode de travail ; un siège des réactions électrochimiques étudiées, une électrode auxiliaire qui ferme le circuit électrique et une électrode de référence, qui permet de contrôler et mesurer à chaque instant le potentiel de l'électrode de travail. Ce système est relié à une cellule électrochimique en verre. Toutes ces mesures électrochimiques ont été effectuées en utilisant un Potentio/Galvanostat un EC-Lab SP-300(BioLogic, France) avec un système à trois électrodes classiques, une électrode CV modifiée, un fil de platine et une électrode au calomel saturé (SCE) ont été utilisés en tant qu'électrode de travail, contre électrode, et électrode de référence, respectivement, et à l'intérieur d'une cage de Faraday, à la température ambiante.

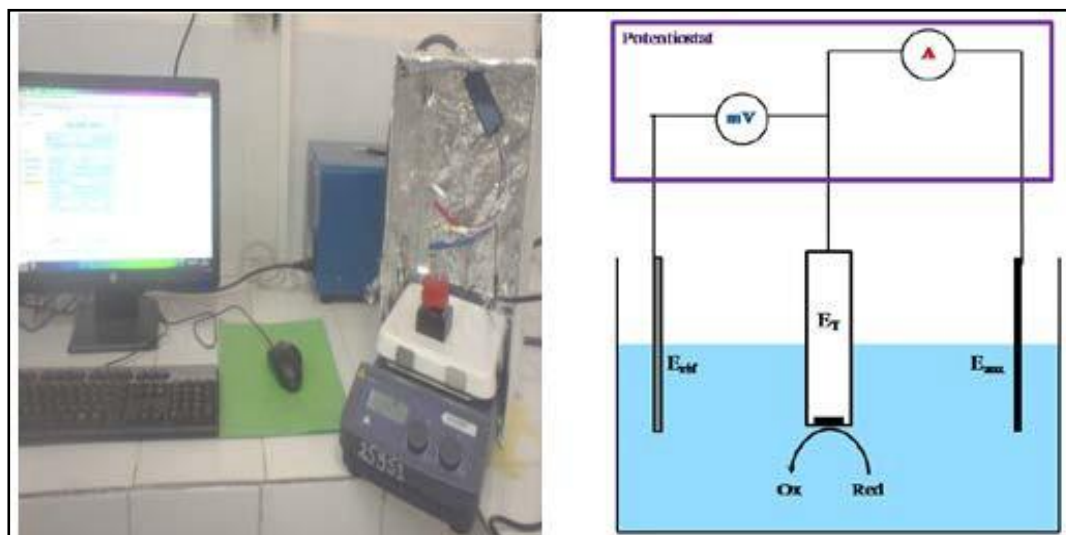


Figure 4-1: Montage expérimentale.

#### 4.2.2. Techniques électrochimiques

La méthode électrochimique suivante : la voltamétrie cyclique (VC) a été utilisée pour la caractérisation des surfaces des capteurs élaborés.

Les mesures de la voltamétrie cyclique ont été utilisées pour caractériser la sensibilité avec une gamme de potentiel entre -2V et 2V, avec une vitesse de balayage de  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Selon la valeur du pH on utilise électrolyte volume 40 ml préparée à base de PBS à pH 7.0.

#### 4.2.3. Réactifs

Chlorure de polyvinyle (PVC).

- Les plastifiants utilisés : Bis (2-éthylhexyl) sebcate (DOS) et di-butyl phthalate (DBP).

- nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ )

- potassium dihydrogen phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )

- potassium phosphate dibasic ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ )

- tetrahydrofurane (THF)

- Tetradodecyl Ammonium Nitrate (TDAN) a été utilisé comme un ionophore où la pureté de TDAN était  $\geq 99,0\%$ .

- Nanoparticules d'Or.

#### 4.2.4. Préparation de l'électrode de carbone vitreux

Avant toute manipulation électrochimique, l'électrode est polie, nettoyée et rincée. Le protocole de préparation est décrit.

- **Polissage et rinçage**

L'électrode de carbone vitreux a été manuellement poli avec la poudre d'alumine ( $Al_2O_3$ , classent 0,05  $\mu m$ ) jusqu'à ce qu'une surface de miroir a été obtenue. Ensuite l'électrode a été laissée en acétone pour 5 minutes et dans le pyranah pour 2 minutes, respectivement, pour éliminer les micros particules absorbées sur la surface de l'électrode.

15  $\mu L$  de la membrane préparée a été déposé sur la surface de l'électrode puis a été laissé séché dans l'air libre pendant 12 heures.

#### 4.2.5. Définition de l'ionophore Tétradodécyl Ammonium de Nitrate (TDAN)

Tetradodecyl Ammonium de Nitrate (TDAN) est un sel d'ammonium quaternaire, principalement utilisé comme électrolyte et comme solvant dans la préparation de microélectrodes à base de transducteur en verre  $AgI - Ag_2O - V_2O_5$ , mais il convient également à une membrane de transistor à effet de champ sélective aux Nitrates.

En général, il est appliqué comme un ionophore pour le développement des capteurs [2]. La structure chimique de l'ionophore TDAN est illustrée dans la (Figure 4.2). [2]

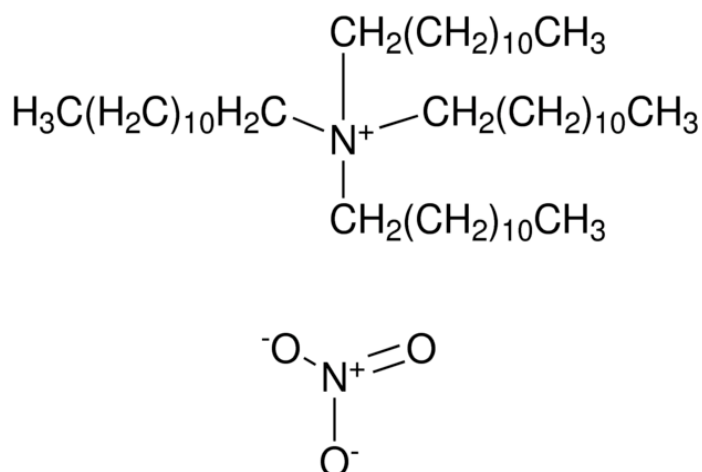


Figure 4.2 : Structure chimique de l'ionophore TDAN

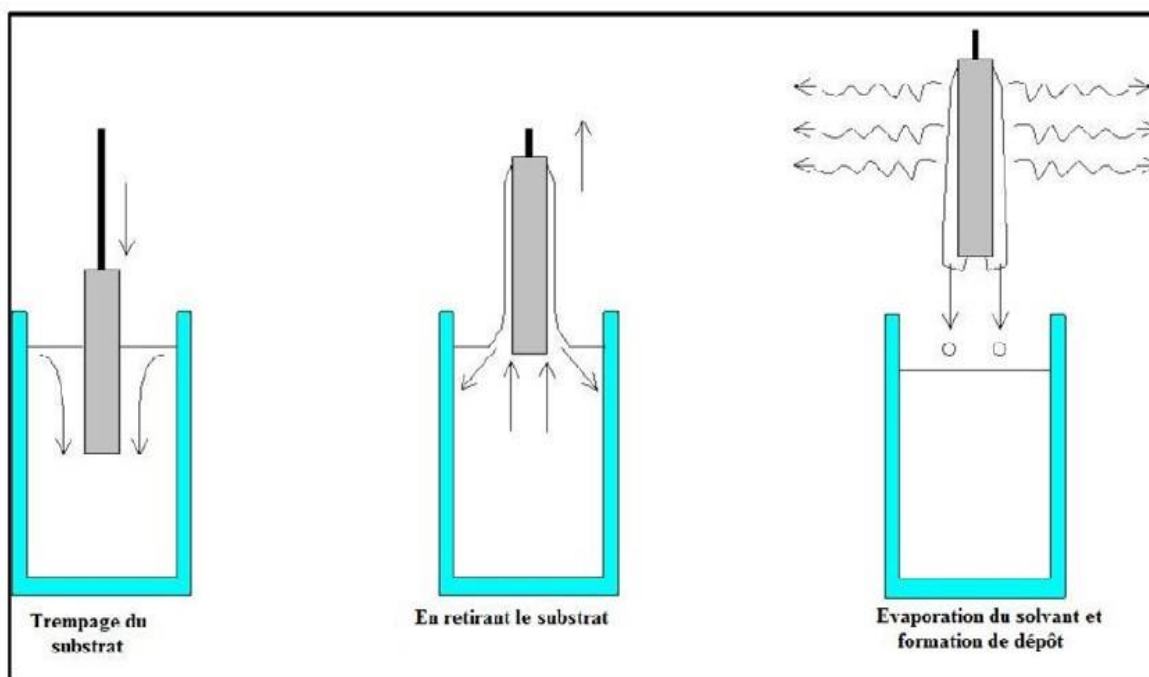
#### 4.2.6. Modification de la surface d'électrode de carbone vitreux

##### 4.2.6. a. Déposition électrochimique de membrane

La membrane a été obtenue à partir d'un mélange contenant 33% de chlorure de polyvinyle (PVC), 64% de sebacate de plastifiant bis (2-éthylhexyle) (DOS) ou dibutyle de phtalate (DBP) et 3% de l'ionophore Tétradodécyl Ammonium de Nitrate (TDAN) dissous dans 3 ml de tétrahydrofurane (THF) à température ambiante.

Par la suite, la membrane a été déposée sur la surface du carbone vitreux par la méthode dip-coating et laissée pendant 24 h à température ambiante. (**Figure 4.3**)

Les mesures électrochimiques ont été effectuées en utilisant un EC-Lab SP-300 avec un système de cellule électrochimique contenant les trois électrodes, l'électrode de carbone vitreux a été immergée dans une solution de PBS de 0.01M.



**Figure 4.3** : Schéma présente les étapes de formation de dépôt par Dip-coating.

#### 4.2.7. Détection d'anion nitrate par voltamétrie cyclique

Après la modification de l'électrode de Carbone vitreux avec une membrane à base de TDAN et le polymère PVC, la détection des ions Nitrate a été effectuée via la Voltamétrie cyclique en présence de différentes concentrations de Nitrate de Sodium de  $10^{-4}$  à  $10^{-10}$  M dans le PBS (0,01 M). Les voltamogrammes cycliques sont obtenus entre -2 V vs 2V.

### 4.3. Résultats et discussions

#### 4.3.1. L'effet des plastifiants

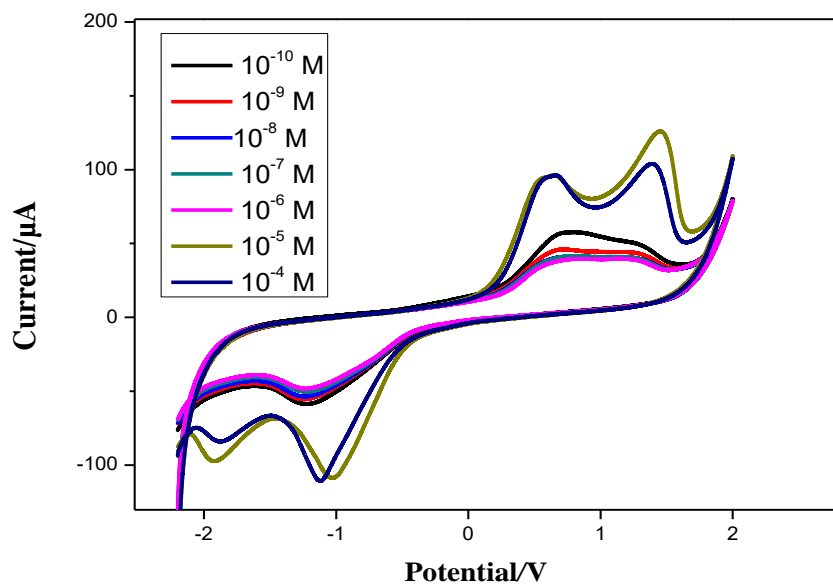
La sensibilité, la sélectivité et la stabilité des capteurs de nitrate dépendent de nombreux facteurs tels que la nature de l'ionophore, l'ajout d'un échangeur d'ions et la polarité et la viscosité de divers plastifiants [3-5]. Deux membranes de composition différente ont été préparées et leur réponse voltamétrique a été caractérisée et évaluée. L'effet des plastifiants sur l'électrode sélective  $\text{NO}_3^-$  à base de Tétradodécyl Ammonium de Nitrate est présenté dans le **Tableau 4.1**

plastifiant	Viscosité (Poise)	LOD ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )	Gamme linéaire ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )
DBP	0.203	$10^{-9}$	$1 \times 10^{-5}$ to $1 \times 10^{-9}$
DOS	0.199	$10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$ to $1 \times 10^{-10}$

**Tableau 4.1** : Effets des plastifiants sur l'électrode sélective  $\text{NO}_3^-$  à base de tétradodécylammonium de nitrate.

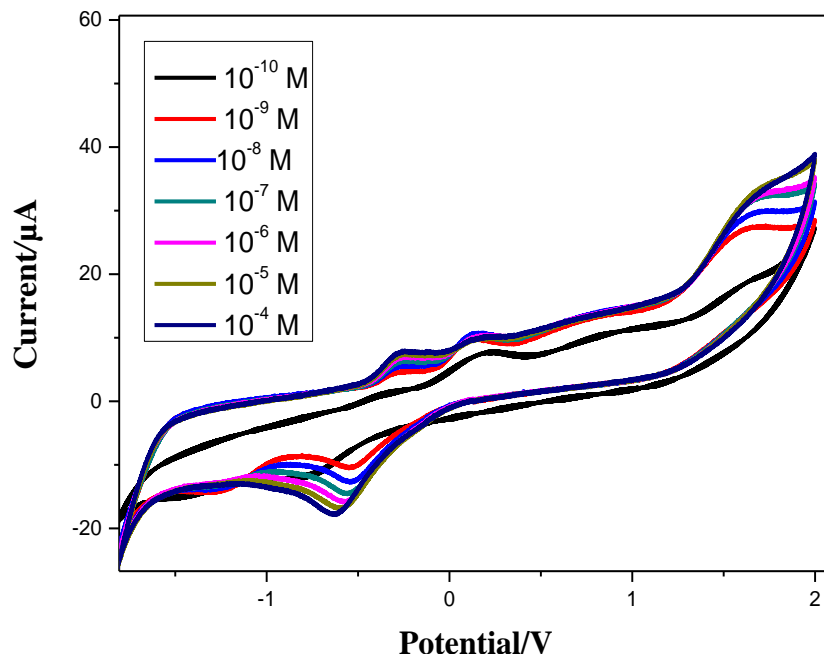
### 4.3.2. Caractérisation de la surface de CV : TDAN+DOS et TDAN+DBP par VC

La (Figure 4.4) présente les voltamogrammes cycliques où l'apparition du pic cathodique de réduction des nitrates est beaucoup moins négatifs (-0.65V vs -1.7 V) avec capteur préparé à base de TDAN + DOS. Le pic de réduction est visible à -1.22 V. On remarque que le courant diminue avec l'augmentation de la concentration de nitrate.



**Figure 4.4:** Voltamogrammes cycliques de TDAN + DOS dans 0,01 M de PBS en présence de différentes concentrations de nitrate:  $10^{-4}$  M à  $10^{-10}$  M à pH 7.

La (Figure 4.5) présente les voltamogrammes cycliques apparition du pic cathodique de réduction des nitrates en cas de capteur fait à base de TDAN + DBP (-0,3 V vs -1,25 V) du capteur TDAN + DOS. Un pic de réduction est visible à -0.62 V. On remarque que le courant diminue avec l'augmentation de la concentration de nitrate.



**Figure 4.5:** Voltammogrammes cycliques de TDAN + DBP dans 0,01 M de PBS en présence de différentes concentrations de nitrate:  $10^{-4}$  M à  $10^{-10}$  M à pH 7.

### 4.3.3. Sensibilité et limite de détection (LOD) des capteurs

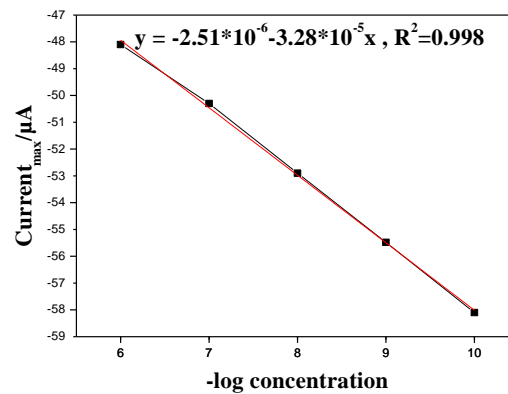
La sensibilité des capteurs TDAN+DOS et TDAN+DBP spécifiques aux ions du Nitrate a été étudiée en utilisant la Voltamétrie cyclique dans un tampon de PBS à pH 7, dont la concentration du  $\text{NO}_3^-$  varie entre  $10^{-4}$  M à  $10^{-10}$  M.

La limite de détection (LOD) des capteurs TDAN+DOS et TDAN+DBP a été comparée aux valeurs de la littérature (**Tableau 4.2**).

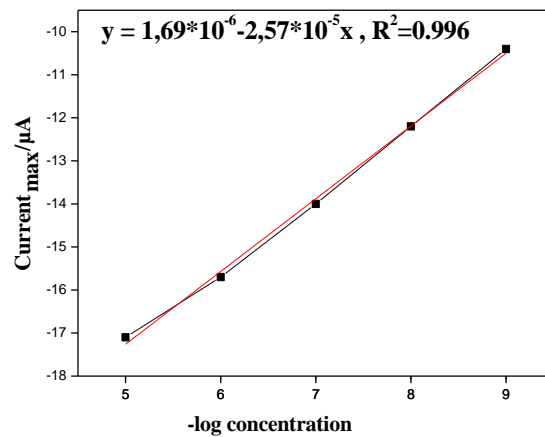
Les (**Figure 4-6 et Figure 4-7**) montrent que, nos capteurs TDAN+DOS et TDAN+DBP présentent une meilleure **Limite de détection** d'environ  $1.0 \times 10^{-6}$  M et  $1.0 \times 10^{-9}$  M respectivement. avec une large zone de linéarité entre  $1 \times 10^{-6}$  à  $1 \times 10^{-10}$  mol/L et  $1 \times 10^{-5}$  à  $1 \times 10^{-9}$  mol/L respectivement avec un facteur de corrélation  $R^2=0.99$  et  $R^2=0.99$  respectivement. Ces capteurs montrent une meilleure **Limite de détection** par rapport à celle rapportée dans la référence [6].

Echantillon	Capteurs	Gamme linéaire/(M)	Limite de détection/(M)	Refs
1	TDAN+DOS	$3.6 \times 10^{-2}$ à $2.5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	[6].
2	TDAN+DBP	$1.5 \times 10^{-2}$ à $5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	[6].
3	TDAN+DOS	$1 \times 10^{-6}$ à $1 \times 10^{-10}$	$1.0 \times 10^{-6}$	Ce travail
4	TDAN+DBP	$1 \times 10^{-5}$ à $1 \times 10^{-9}$	$1.0 \times 10^{-9}$	Ce travail

**Tableau 4.2 :** Comparaison de performances des capteurs TDAN+DOS et TDAN+DBP avec la littérature.



**Figure 4.6 :** Courbe d'étalonnage pour les ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans une solution tampon PBS à pH 7 pour le capteur TDAN+DOS.



**Figure 4.7 :** Courbe d'étalonnage pour les ions  $\text{NO}_3^-$  dans une solution tampon PBS à pH 7 pour le capteur TDAN+DBP.

#### 4.3.4. Étude de la sélectivité du capteur de nitrate

La sélectivité est un facteur important pour un capteur sensible au nitrate, elle est définie comme l'aptitude de notre capteurs TDAN+DOS et TDAN+DBP à reconnaître les ions du nitrate parmi d'autres ions comme les ions Chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et à donner un signal quantitatif non-perturbé.

En effet, la réponse des capteurs de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  a été étudiée en utilisant toujours la Voltamétrie cyclique à pH optimal. Les solutions des ions de nitrate et l'ion interférent ont été préparées dans une solution tampon potassium dihydrogen phosphate / potassium phosphate dibasic sur une large gamme de concentration de  $10^{-1}$  M à  $10^{-10}$  M à pH 7, sous agitation.

On observe sur la (Figure 4.8) et (Figure 4.9) une diminution de l'intensité maximale de courant de réduction lorsque les concentrations de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  augmentent.

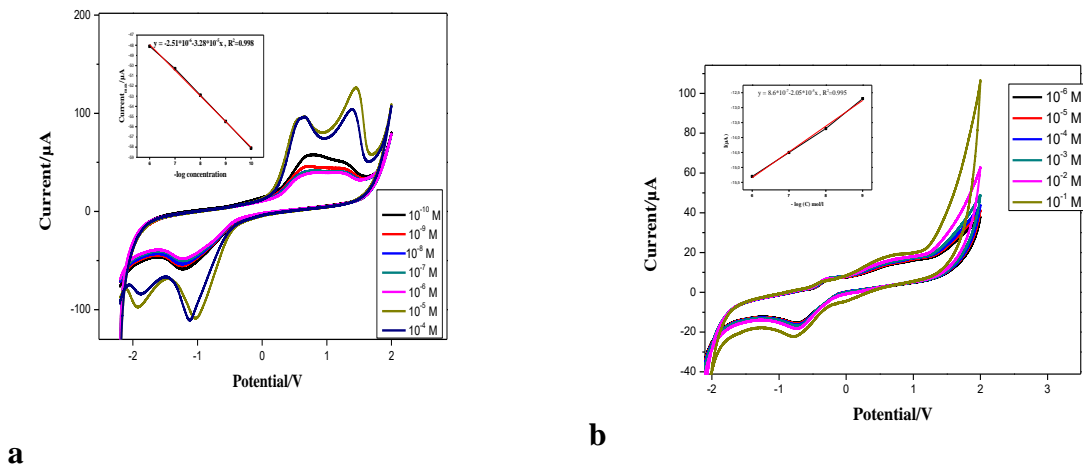


Figure 4.8 : Courbes de voltamogrammes cycliques de sensibilité de capteur TDAN+DOS aux ions : a)  $\text{NO}_3^-$ , b)  $\text{Cl}^-$ , dans un tampon  $\text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$  pH 7.

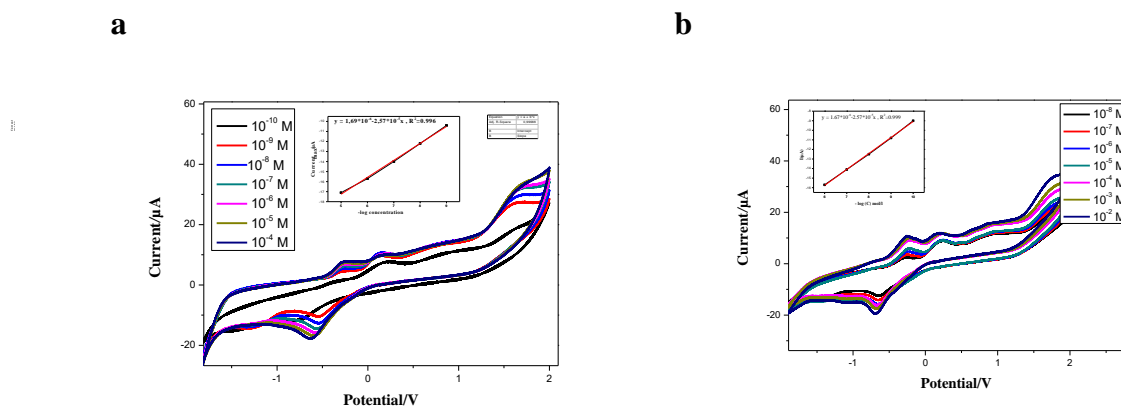
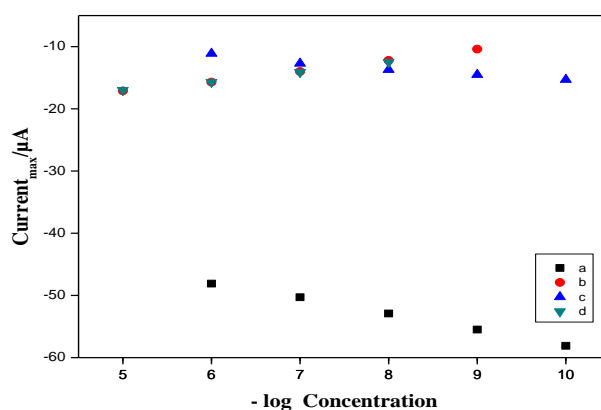


Figure 4.9 : Courbes de voltamogrammes cycliques de sensibilité de capteur TDAN+DBP aux ions : a)  $\text{NO}_3^-$ , b)  $\text{Cl}^-$ , dans un tampon  $\text{K}_2\text{HPO}_4 / \text{KH}_2\text{PO}_4$  pH 7.

La (Figure 4.10) montre les réponses des capteurs TDAN + DOS et TDAN + DBP pour  $\text{NO}_3^-$ . La réponse des capteurs de nitrate est meilleure en comparaison avec celle du  $\text{Cl}^-$  : la linéarité  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$  à  $1 \times 10^{-10} \text{ M}$ ;  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  à  $1 \times 10^{-8} \text{ M}$  et **Limite de détection:**  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ ;  $1 \times 10^{-8} \text{ M}$  respectivement.



**Figure 4.10** : Courbes d'étalonnage de CV des capteurs : (a) TDAN+DOS et (b) TDAN+DBP de nitrate, (c) TDAN+DOS et (d) TDAN+DBP de Chlore dans une solution tampon PBS pH7.

#### 4.3.5. Application des capteurs TDAN + DOS et TDAN + DBP a l'analyse des échantillons réels

Les capteurs TDAN + DOS et TDAN + DBP sélectifs aux ions du nitrate ont été utilisés pour tester des échantillons d'eau réels prélevés de la région de Khenchela (Hammam Elsalhin et Bouhmama ) qui représente une zone d'eau de contamination importante par le nitrate.

Tous les échantillons d'eau ont été préparés dans une solution tampon PBS à pH 7 à différentes concentrations. Les réponses des capteurs ont été soumises à différentes concentrations de nitrate dans des échantillons d'eau en en appliquant la Voltamétrie cyclique..

Les échantillons réels ont été obtenus à partir de zones sélectionnées et les concentrations initiales des ions du nitrate (**l'eau de Hammam Elsalhin 10.35mg/L et l'eau de Bouhmama 13.16mg/L**) ont été déterminées par une autre méthode qui était la Spectrophotométrie. En prélevant 2 ml de l'échantillon d'eau et en le diluant avec 18 ml de solution PBS 0,01 M ajustée à pH 7. La solution a été enrichie avec un niveau de nitrate accessible via protocole standard. **Le Tableau 4.3** montre qu'une analyse typique trouvé la concentration des nitrates dans l'eau des échantillons.

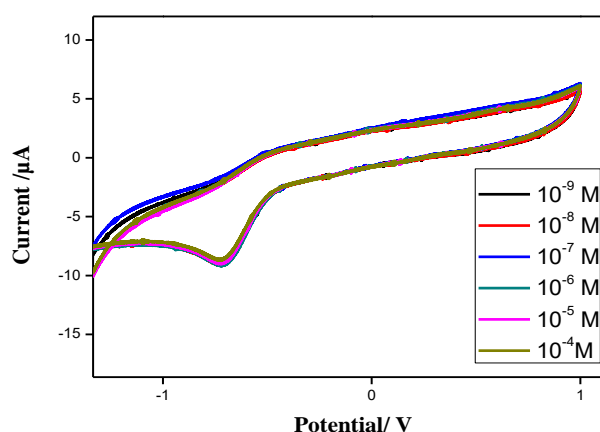
Echantillon	Limite de détection des capteurs	
	TDAN+DOS	TDAN+DBP
Hamam	$0.57 \times 10^{-7}$ M	$0.73 \times 10^{-10}$ M
Elsalhin		
Bouhmama	$0.57 \times 10^{-7}$ M	$0.73 \times 10^{-10}$ M

**Tableau 4-3 :** Application des capteurs TDAN + DOS et TDAN + DBP pour la détection des ions  $\text{NO}_3^-$  dans des échantillons réels.

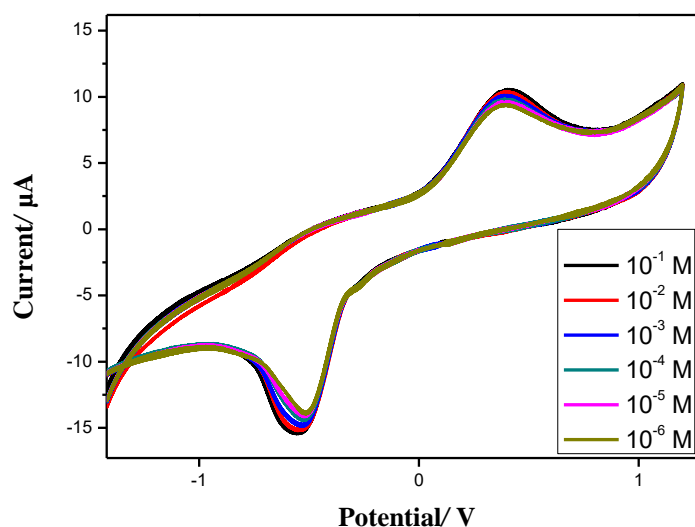
#### 4.3.6. Détection du nitrate à l'aide de nanoparticules d'Or(AuNPs)

Les électrodes CV modifiées avec le TDAN, différents plastifiants (DOS, DBP) et des nanoparticules d'Or (AuNPs) ont été placées dans un PBS 0,01 M à pH 7 qui contient différentes concentration de nitrate.

Les **Figure 4.11** et **Figure 4.12** montrent les réponses des électrodes modifiées par différents plastifiants (DOS + DBP). Nous pouvons observer qu'en présence des Nitrates, un pic apparaît à -0.72V et -0.51V respectivement.



**Figure 4.11 :** Voltamogrammes cycliques de TDAN + DOS + (AuNPs) dans 0,01 M PBS en présence de différentes concentrations de Nitrate:  $10^{-4}$  M à  $10^{-9}$  M à pH 7.



**Figure 4.12 :** Voltammogrammes cycliques de TDAN + DBP + (AuNPs) dans 0,01 M PBS en présence de différentes concentrations de Nitrate:  $10^{-1}$  M à  $10^{-6}$  M à pH7.

La limite de détection du nitrate utilisant (AuNPs) est indiquée dans **Le Tableau 4.4)**

<b>Capteurs</b>	<b>Limite de détection / ( M)</b>
<b>TDAN+DOS+ (AuNPs)</b>	$1 \times 10^{-4}$
<b>TDAN+DBP+ (AuNPs)</b>	$1 \times 10^{-6}$

**Tableau 4.4 :** Limite de détection du nitrate à l'aide de nanoparticules d'Or (AuNPs).

#### 4.4. Conclusion

Une nouvelle électrode sélective de Carbone vitreux à base TDAN a été élaborée et proposée pour la détection d'ions de nitrate dans des échantillons réels d'eau. La ville de Khenchela ; une région où les eaux polluées par les Nitrates, a été sélectionnée pour tester le nouveau capteur sélectif au Nitrate.

L'électrode CV modifiée avec le TDAN présente une réponse élevée et une bonne sélectivité vis-à-vis la détermination le Nitrate à pH 7. Le capteur développé

## Chapitre 4 : Elaboration de capteurs et de nanocapteurs électrochimiques pour la détection des Nitrates dans les eaux

---

présente des performances électrochimiques avancées avec une faible **limite de détection** d'environ  $10^{-9}$ M et une large **gamme linéaire** de  $1 \times 10^{-5}$  à  $1 \times 10^{-9}$  M. De plus, la détection du nitrate est plus sensible comparée aux autres anions testés tels que le Chlore.

Ce nouveau capteur sélectif au nitrate peut être appliqué avec succès et une bonne précision à la détermination des ions de nitrate dans des échantillons réels.

**Références bibliographiques**

[1] Guillaume GOTTE, "Modification de surfaces électrochimiques par des nanoparticules d'or pour la détection de molécules impliquées dans le stress oxydant", Thèse de doctorat de l'Université Toulouse III Paul Sabatier, 2013, p.93.

[2] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/87252?lang=en&region=DZ>.

[3] Zhang, J., Ding, J.W., and Qin, W., *J.Chil.Chem.Soc*, 2011, vol. 56, p. 580.

[4] Eugster, R., Rosatzin, T., and Rusterrholz, B., *Chim. Acta*, 1994, vol. 289, p.1.

[5] Shenggag, S., Chunwei, Y., and Na, Li., *Int. J. Electrochem. Sci*, 2012, vol.7, p.3306.

[6] Campanella, L., Colapicchioni, C., Centini, G., Sammartino, M.P., Su, Y., and Tomassetti, M., *Sensors and Actuators B*, 1995, vol. 26, p.329.

### Conclusion générale

Nos travaux de thèse ont été consacrés au développement de capteurs électrochimiques sélectifs pour la détection du Nitrate dans des eaux réelles.

Ce travail a été réalisé principalement au Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés (**LCIP**) de l'Université de Khenchela en collaborant avec le Laboratoire de Physique et Chimie des Interfaces (Université de Monastir, Tunisie).

Deux capteurs électrochimiques ont été développés. Ces capteurs composés des électrodes de Carbone vitreux à base d'un ionophore TDAN sélectif aux ions Nitrate et qui a été modifié par deux plastifiants différents : le DOS et DBP. La sensibilité et la sélectivité des nouveaux capteurs élaborés pour la détection du Nitrate ont été étudiées et testées dans des solutions aqueuses et des échantillons réels à pH 7. En plus du Nitrate, l'ion Chlore ( $\text{Cl}^-$ ) a été utilisé afin d'étudier son interférence. La ville de Khenchela a été choisie pour tester les nouveaux capteurs sélectifs élaborés. En conséquence, ce nouveau capteur de Nitrate montre une haute sensibilité, une meilleure sélectivité aux ions de Nitrate comparé à l'autre ion étudié ( $\text{Cl}^-$ ), une faible **limite de détection** d'environ  $10^{-6}$  M et  $10^{-9}$  M respectivement, et une **large zone dynamique** de  $1 \times 10^{-6}$  à  $1 \times 10^{-10}$  M et  $1 \times 10^{-5}$  à  $1 \times 10^{-9}$  M. Cependant, ces nouveaux capteurs électrochimiques de Carbone vitreux à base de TDAN peuvent être appliqués avec succès et une bonne précision à la détermination sélective des ions de Nitrate dans les eaux de rivières.

Ces capteurs électrochimiques ont par la suite été combinés avec les nanoparticules d'Or, où ils se sont caractérisés par une faible limite de détection (LOD) dans le cas de la membrane composée de TDAN+DOS+(AuNPs) de  $1 \times 10^{-4}$  M et de  $1 \times 10^{-6}$  M lorsqu'elle est faite de TDAN+DBP+(AuNPs).

Ces résultats préliminaires ouvrent la piste à plusieurs perspectives notamment pour l'amélioration des performances des capteurs élaborés en termes du mode de fonctionnalisation électrochimique et de la co-réticulation, le développement des outils d'analyse rapide avec une bonne stabilité de stockage, et il faudra encore utiliser les nanomatériaux pour la conception des capteurs électrochimiques.

Pour conclure, nos résultats montrent clairement que les deux capteurs électrochimiques élaborés, que ce soit pour la détection du Nitrate dans l'eau, peuvent être appliqués avec succès à l'environnement.

## **Perspectives**

- Application de capteurs aux échantillons biologiques: sérum sanguin, urine....

Modélisations physique et mathématique des mécanismes réactionnels chimiques et électrochimiques.

- Elaboration de capteurs électrochimiques sur des supports métalliques (or et platine) et en silicium.
- Elaborer un capteur à base de nanoparticule pour une application biologique spécifique.

## Résumé

Ce travail propose le développement d'un nouveau capteur à base de Tétradodecyl Ammonium Nitrate pour tester et caractériser la nouvelle électrode sélective modifiée en Carbone vitreux.

L'objectif principal de la présente étude est d'étudier la possibilité d'élaborer un capteur capable de détecter les ions de Nitrate dans l'eau réelle.

Ce travail propose de tester et caractériser plusieurs membranes polymériques par Voltamétrie cyclique en variant deux plastifiants : le di-butylphthalate (DBP) et bis (2-éthylhexyl) sébaçate (DOS). La membrane a été tantôt préparée de 3% Tétradodecyl Ammonium Nitrate avec 33% PVC, 64% du plastifiant (DOS), et tantôt avec le (DBP), qui sont dissous dans 3 ml du THF.

Les résultats ont démontré que l'électrode de carbone vitreux modifiée présente une large gamme linéaire de  $10^{-9}$  à  $10^{-5}$  M pour la détermination du Nitrate, révélant une limite de détection de  $10^{-9}$  M.

L'électrode de Carbone vitreux modifiée a montré une sélectivité élevée pour le Nitrate lorsque les ions de Chlore étaient présents.

L'utilité de la méthode et l'efficacité des capteurs membranaires ont été testées avec précision par la détermination du Nitrate dans des échantillons d'eau réel (Hammam Elsalhin ,Bouhmama) de la wilaya Khenchela..

**Mots Clés :** capteur, carbone vitreux, TDAN, nitrate, sensibilité.

## Abstract

This work proposes the development of a new sensor based on Tetradodecyl Ammonium Nitrate to test and characterize the new selective modified glassy carbon electrode.

The main objective of the present study is to check the possibility of developing a sensor able of detecting Nitrate ions in real water.

This work proposes to test and characterize several polymeric membranes through Cyclic Voltammetry by varying two plasticizers : di-butylphthalate (DBP) and bis (2-ethylhexyl) sebaçate (DOS). The membrane was once prepared of 3% Tetradodecyl Ammonium Nitrate with 33% PVC, 64% of plasticizer (DOS), and in second time of (DBP), and dissolved in 3 ml of THF.

The results demonstrated that the modified glassy carbon electrode has a wide linear range of  $10^{-9}$  to  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> for the determination of Nitrate, revealing a detection limit of  $10^{-9}$  M.

The modified glassy carbon electrode showed high selectivity for Nitrate when Chloride ions were present.

The usefulness of the method and the efficiency of the membrane sensors were tested precisely by determining the Nitrate in real water samples (Hammam Elsalhin, Bouhmama) from the wilaya of Khenchela.

**Key Words:** sensor, glassy carbon, TDAN, nitrate, sensitivity.

## ملخص

يقترح هذا العمل تطوير مستشعر جديد بناءً على نترات الأمونيوم رباعي لاختبار واختيار القطب الانتقائي الجديد المعدل في الكربون الزجاجي.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة الحالية هو دراسة إمكانية تطوير مستشعر قادر على اكتشاف أيونات النترات في الماء الحقيقي . يقترح هذا العمل لاختبار وتوظيف العديد من

الأغشية البوليمرية بواسطة قياس الفولتية الحلقية من أجل تغيير طبيعة الملدنات ثنائي البيوتيل الفثالات ، ثنائي (2-إيثيل هكسيل) سيبيكات. 3 % نترات الأمونيوم رباعي

مع 33% بولي كلوريد الفينيل ، 64 % ملدن ثنائي (2-إيثيل هكسيل سيبيكات) أو ثنائي بيوتيل الفثالات وتذوب في 3 مل من THF

أوضحت النتائج أن قطب الكربون الزجاجي المعدل لديه مجموعة خطية واسعة ما بين  $10^{-9}$  إلى  $10^{-5}$  مول/ل. أظهر قطب الكربون الزجاجي المعدل انتقائية عالية

للنترات عند وجود أيونات الكلور.

تم اختبار فائدة الطريقة وكفاءة أجهزة استشعار الغشاء في تحديد النترات في عينات المياه الحقيقية (حمام الصالحين ، بوحمامة) من ولاية خنشلة.

**كلمات مفتاحية:** لاقط كهروكيميائي ، انتقائي ، أيونات النترات ، أنابيب كربونية ، حساسية الحد الأدنى للكشف ، TDAN .