

# وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE  
Département de Génie industrielle



جامعة عباس لغرور خنشلة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الهندسة الصناعية

## Mémoire de Master

No. Réf. : 22/06/2017

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

Réalisé par :

Melle :Bakhouche Sara/Khaldi Nassima  
Thème

**Élaboration d'un nouveau capteur à base d'ionophore sélectif pour la détection des ions  $Fe^{3+}$  dans l'eau.**

*Soutenu le 01/07/2017 devant la commission d'examen composée de :*

Professeur	<i>Benounis Messaoud</i>	Président du jury
M.A.C	<i>Mecheri Nacira</i>	Directrice de mémoire
M.A.C	<i>Touati Amina</i>	Examineur

## *Dédicaces*

---

---

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

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

*A*

*Maman le plus-cher dans l'existence et mon père*

✓ *Frère Fakhreddine le plus cher le symbole de fierté et l'espoir*

*Ma petite sœur Racha*

✓ *Mes chers amis BEGHZOU ZAHIA, ASMA, Sakina, NASSIMA*

✓ *Et aussi Nassima et leur prochain bébé inchaa Allah 'wasl'*

✓ *Mes cousins, mes cousines et tous les proches.*

✓ *Toutes les personnes qui portent le nom de famille de BEKHOUCHE*

*A Mes ENSEIGNANTS : PROF MASSOUD BENOUNIS*

*NA OUAR, DJAFEL, KIHAL, Mecheri, , TOUATI, Khemiss.*

*A tous mes amis et collègues du groupe de GP*

*A Tous ceux que j'aime et je respecte.*

*BAKHOUCHE SARSOURA*

*Je dédie ce mémoire*

*Au nom de DIEU le tout puissant et le très miséricordieux par la grâce duquel j'ai pu*

*réaliser ce travail que je dédie à :*

*A ceux qui ont fait de moi ce que je suis .....A mes parents, pour toutes les souffrances*

*qu'ils ont endurées et pour nous assurer une bonne éducation et nous permettre une*

*vie décente.*

*A mes chers frères*

*Chams Eddine,Ilias,Ammar*

*Que DIEU nous garde toujours unis.*

*A me chère sœur*

*Souad*

*A mon marie Faress pour leur soutien moral et merci d'avoir eu la patience d'attendre.*

*A mon prochaine venue "cher adorable bébé" Wassl.*

*A ma chère copine Sara ma "sœur".*

*Enfin, à tous ceux et toutes celles qui j'aime et qui m'aiment.*

*A toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin pour*

*l'accomplissement de ce travail.*

*Khaldi Nassima*

---

## ***Remerciements***

---

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de capteurs d'Instrumentations et Procédés LCIP de l'université Abbes Laghrour de Khenchela., dirigé par le professeur ***Messaoud Benounis***.

Au terme de cette expérience, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée, encadrée, conseillée, soutenue et sans lesquelles ce travail n'aurait pu aboutir.

Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers Madame ***Mecheri Nassira*** doctorante à l'Université de Khenchela d'avoir accepté d'être le directeur de ma mémoire et pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, ses disponibilités.

Mes remerciements s'adressent aux membres du Jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Je remercie également :

- ***Pr Bennounis Messaoud***
- ***Dr Touati Amina***

Nous adressons également nos remerciements les plus sincères aux membres des laboratoires LCIP pour leur sympathie et leur soutien, tout particulièrement, Mlle Souad, Melle Selma et aussi madame Hala.

Enfin nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire.

Sans oublier mes amis et collègues de la promotion 2017/2018.

## Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	XIV
<i>Chapitre 01</i> .....	<i>1</i>
GENERALITES SUR LES CAPTEURS ET LES METHODES D'ANALYSE .....	1
1.1. Introduction .....	1
1.2. Généralités sur les capteurs.....	1
1.2.1. Les capteurs.....	1
1.2.2. Principe d'un capteur .....	2
1.2.3. Grandeur d'influence.....	2
1.2.4. Classification de capteur .....	2
1.2.5. Structure .....	3
1.3. Caractéristiques métrologiques d'un capteur.....	4
1.4. Capteurs chimiques et biochimiques.....	6
1.4.1. Capteurs chimiques.....	6
1.4.2. Un biocapteur.....	7
1.4.3. Application et perspectives des biocapteurs .....	7
1.5. Les capteurs électrochimiques .....	8
1.5.1. Classification des capteurs électrochimiques.....	8
1.5.2. Capteurs potentiométriques.....	8
1.5.3. Capteurs conductimétriques .....	9
1.5.4. Capteurs ampérométriques .....	10
1.6. Rappels électrochimiques .....	11
1.6.1. Généralité .....	11
1.6.2. Définition d'un processus électrochimique.....	11
1.6.3. Interface à l'équilibre et loi de Nernst .....	11
1.6.4. Cinétique électrochimique .....	12
1.7. Méthodes électrochimique .....	13
1.7.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	13
1.7.2. Voltampérométrie.....	14
1.8. Conclusion .....	17
<i>Chapitre 02</i> .....	<i>18</i>
ETUDE SUR LES IONOPHORES QUI DETECTENT LES IONS DE FER .....	18
2.1. Introduction .....	18

2.1. Le FER.....	18
2.1.1. Généralités sur le FER .....	18
2.1.2. Conséquences sanitaires .....	20
2.1.3. Effets toxiques.....	21
2.1.4. Les caractéristiques de fer .....	21
2.2. Généralités sur les ionophores qui détectent le fer (III) : .....	22
2.2.1. La préparation d'électrode d'ion sélective a base de l'ionophore (E)-N'-((2-hydroxy naphtalén-3-yl)méthylène)benzohydrazide(HNBH).....	22
2.2.2. la préparation d'électrode a base de (( tris (3-(thiophenal) propyl)amine (TTA)) .....	25
2.2.3. La préparation d'électrode a base de N <sup>1</sup> ,N <sup>3</sup> ,N <sup>5</sup> -tris(2-(2,3-dihydroxy benzylamino)-ethyl)cyclohexane-1,3,5-tricarboxamide(CYCOENCAT,L).....	27
2.2.4. Etude bibliographique sur les différentes ionophores avec leurs réponses depuis 2011 jusqu'à 2016. ....	28
2.3. Conclusion .....	29
<i>Chapitre 03.....</i>	<i>30</i>

## PARTIE EXPERIMENTALE ..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**31

3.1. Introduction .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 31
3.2. Généralités sur les nanoparticules des métaux nobles .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 31
3.2.1. Objectifs.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 32
3.2.2. Caractérisation et application .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 33
3.3. Procédures expérimentale .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 33
3.3.1. Matériel et produit chimique.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 33
3.3.2. Une cellule électrochimique .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 34
3.3.3. Description et fonctionnement du l'appareil .....	35
3.4. Les techniques électrochimiques .....	36
3.4.1. La méthode chronoampérometric .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 37
3.4.2. Voltampérométrie.....	38
3.5. Composition de membrane .....	38
3.5.1. Préparation de membrane .....	39
3.5.2. Dépôt de membrane .....	40
3.6. Préparation de solution électrolyte .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 41
3.6.1. Préparation de la solution tampon .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 41
3.6.2. Préparation de solution Ferreux .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 42
3.6.3. Préparation des échantillons .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b> 42
3.7. Caractérisation par les différentes méthodes d'analyse.....	41

---

3.7.1. Caractérisation avec le dépôt de membrane.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>	43
3.7.2. Caractérisation avec les nanoparticules (1).....		46
3.7.3. Caractérisation avec les nanoparticules(2) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>	48
3.8. Conclusion .....		53
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....		54

## Liste des figures

Figure 1.1. Définition d'un capteur .....	1
Figure 1.2 . Structure d'un capteur .....	3
Figure 1.3 Courbe d'étalonnage d'un capteur .....	4
Figure 1.4. schéma général de fonctionnement d'un biocapteur .....	7
Figure 1.5. Principe de mesure potentiométrique .....	9
Figure 1.6. Schéma de principe des mesures conductimétrique .....	10
Figure 1.7. Différentes étapes d'une réaction électrochimique .....	12
Figure 1.8. Schéma représentatif de l'impédance en coordonnées cartésiennes et polaires .....	14
Figure 1.9. Montage potentiométrique .....	15
Figure 1.10. Variation du courant en fonction du temps.....	16
Figure 1.11 . Allure d'un voltampogramme. ....	16
Figure 1.12. Variation du potentiel en fonction du temps.....	17
Figure 2.1 La structure de l'ionophore HNMB.....	23
Figure 2.2. La structure chimique de phénomène de complexation des ions de $Fe^{3+}$ avec HNMB.....	23
Figure 2.3. La structure de l'ionophore TTA.....	26
Figure 3.1. Nombre annuel de publications comportant.....	32
Figure 3.2. Un agitateur magnétique.....	33
Figure 3.3 Balance analytique. ....	34
Figure 3.4 L'appareil EC-Lab connecté a un ordinateur.....	34
Figure 3.5 Potentiostat/Galvanostat .....	34
Figure 3.6 le contre électrode (fil de platine) .....	35
Figure 3.7 L'électrode de travail (de platine).....	35
Figure 3.8 Montage expérimentale.....	36
Figure 3.9 Programmation du potentiel au cours du temps.....	37
Figure 3.10 . La réponse en courant du système .....	37

---

Figure 3.11 la déposition de la membrane par la méthode de drop coating.....	40
Figure 3.12.Dillution de nitrate de fer.....	41
Figure 3.13. Voltamogramme du SWV du Fer ( $10^{-14}$ mol/l à $10^{-2}$ mol/l), dans un tampon 0.1M $\text{NaNO}_3$ et 0.1M HCl, pH=2.2) avec une vitesse de balayage 0.1V/s sur une électrode de platine modifié par une membrane. ....	42
Figure 3.14. Les caractéristiques d'électrode de platine modifié par une membrane obtenue par SWV.....	42
Figure 3.15.Voltammogramme cyclique de FER ( $10^{-14}$ mol/l à $10^{-2}$ mol/l), dans une 5mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans un de tampon ( $\text{NaNO}_3$ 0.1M et 0.1 HCl, pH=2.2) avec une vitesse de balayage 0.1V/s sur une électrode de platine modifier par une membrane.....	43
Figure 3.16. Les caractéristiques d'électrode de platine modifié par une membrane obtenue par VC. ....	44
Figure 3.17. L'effet des nanoparticules d'argent sur l'électrode de platine. ....	45
Figure 3.18. La réponseChronoampérometric de l'électrode de platine dans une solution de 3mM $\text{AgNO}_3$ +0.1M de $\text{KNO}_3$ avec un potentiel 0.1V.....	46
Figure 3.19. Voltammétrie cyclique de l'électrode de platine nue (a)et (b) dans une solution de 3Mm $\text{AgNO}_3$ + 0.1M de $\text{KNO}_3$ a 0.1vs <sup>-1</sup> .....	47
Figure 3.20. Voltammogramme cyclique de FER ( $10^{-14}$ mol/L à $10^{-2}$ mol/L), dans une 0.1M de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans un tampon(0.1 M $\text{NaNO}_3$ et 0.1M HCl,pH=2.2), avec une vitesse de balayage 0.1V/sur un électrode modifie par AgNPs/membrane.....	48
Figure 3.21. Les caractéristiques d'électrode de platine modifié par AgNPs /membrane obtenue par VC. ....	48
Figure 3.22.La réponse Chronoampérometric de l'électrode fonctionnalisée (avec depot polymérique) dans une solution de 3mM $\text{AgNO}_3$ + 0.1M de $\text{KNO}_3$ .....	49
Figure 3.23 Voltammogramme cyclique de FER ( $10^{-14}$ mol/L à $10^{-2}$ mol/L), dans une 0.1M de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans un tampon(0.1 M $\text{NaNO}_3$ et 0.1M HCl,pH=2.2), avec une vitesse de balayage 0.1V/s sur unélectrode de platine modifier par membrane/AgNPs.....	50
Figure3.24. Les caractéristiques d'électrode de platine modifié par membrane / AgNPs obtenue par VC.....	50
Figure 2.25. La comparaison entre la réponses d'un électrode modifié par AgNPs/membrane et l'autre par une membrane/AgNPs.....	51

---

## *Liste des tableaux*

---

Tableau 2.1. Les concentrations de FER dans le sol.....	19
Tableau 2.2. Etude bibliographique sur les différents ionophores avec leurs réponses depuis 2011 jusqu'à 2016.	31
Tableau 3.1. Préparation de la membrane.....	39
Tableau 3.2. Préparation de la solution tampon.....	40
Tableau 3.3. Préparation de la solution ferreuse.....	41
Tableau 3.4. Les réponses des capteurs élaborés.....	52

---

## *Listes des Acronymes et Symboles*

---

### Acronymes

<b>IUPAC</b>	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.
<b>OGM</b>	Organisme Génétiquement Modifiée.
<b>CE</b>	Contre-électrode.
<b>EI</b>	L'électrode indicatrice
<b>SWV</b>	Square Wave Voltammetry
<b>ISE</b>	Electrode d'Ion Selective
<b>HNBH</b>	(E) -N'-(2-hydroxynaphtalén-3- byl) méthylène) benzohydrazide
<b>LOD</b>	Le bruit de fond de la mesure
<b>PVC</b>	Polyvinyle de Chlorure
<b>NB</b>	Nitrobenzène
<b>AAS</b>	spectromètre d'absorption atomique
<b>Ppm</b>	Partie par million
<b>TTA</b>	(( Tris (3-(thiophenal) propyl)amine(TTA))
<b>NaTPB</b>	Sodium tetraphenyl borate
<b>BA</b>	Benzyle acétate
<b>THF</b>	TetraHydraFurane
<b>EMF</b>	Mesure de champ électromagnétique
<b>CYCOENCAT</b>	N1,N3,N5-tris(2-(2,3-dihydroxybenzylamino)-ethyl)cyclohexane-1,3,5 tricarboxamide

---

<b>o-NPOE</b>	o-nitrophenyloctylether
$\gamma$	le coefficient d'activité
<b>FIM</b>	la méthode d'interférence ionique
<b>PEG</b>	Poly éthylène glycol
<b>TBATPB</b>	Tetrahydrophorane tetrahydrophenyl
<b>18-C-6</b>	Éther 18-couronne-6
<b>EDTA</b>	Acide éthylène-diamine-tétraacétique

## Symboles

<b>m</b>	La grandeur mesurande.
<b>m<sub>0</sub></b>	La grandeur mesurande initial.
<b>m<sub>max</sub></b>	La grandeur mesurande maximale.
<b>S</b>	Grandeur de sortie.
<b>SD</b>	L'écart type de la réponse.
<b>S</b>	La pente de courbe d'étalonnage d'un capteur.
<b>G</b>	La conductance.
<b>K</b>	la conductance spécifique du corps
<b>A</b>	la surface de section de corps.
<b>L</b>	La longueur de corps.
<b>E<sub>eq</sub></b>	Le potentiel d'équilibre
<b>E<sup>0</sup></b>	le potentiel standard du couple Ox/Red.

---

<b>R</b>	Constant des gaz parfait.
<b>N</b>	Le nombre d'électrons échangés au cours du transfert électronique.
<b>T</b>	La température absolue.
<b>F</b>	La constante de Faraday.
<b>a<sub>Ox</sub></b>	L'activité d'oxydation.
<b>a<sub>Red</sub></b>	L'activité de l'oxydation
<b>C<sub>Ox</sub></b>	la concentration d'espèce Ox en solution.
<b>C<sub>Red</sub></b>	la concentration d'espèce Red en solution.
<b>Φ</b>	L'angle de déphasage

---

# INTRODUCTION GENERALE

---

Ces dernières décennies, il s'est développé une prise de conscience de l'importance des équilibres écologiques dans le milieu naturel, équilibres menacés par la pollution industrielle. La contamination par les métaux lourds représente une menace pour l'écosystème ainsi que pour la faune et la flore [1].

L'eau est un élément indispensable à toute forme de vie, qu'elle soit végétale ou animale.

Elle est également essentielle au développement des activités anthropiques, qu'elles soient agricoles, minières, industrielles ou tout simplement domestiques. Malheureusement, ces activités sont l'origine de la dégradation entraînées par l'accumulation de polluants et de leurs dérivés, en grande quantité ou à l'état de traces (micropolluants).

Ces micropolluants métalliques ne sont pas biodégradables ce qui induit leur accumulation dans les milieux naturels. Leur toxicité dépend non seulement de leur concentration mais aussi de leur spéciation, qui gouverne leur mobilité et leur biodisponibilité [2].

Les métaux lourds sont devenus un problème environnemental majeur qu'il faut prendre en considération surtout avec le développement rapide de l'industrie telle que les installations, les exploitations minières, les industries des engrais, les batteries, les industries des pesticides, etc. Le problème qui se pose ici c'est que les eaux usées contenant ces métaux sont évacuées directement ou indirectement dans l'environnement, surtout dans les pays en développement. Par conséquent, ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et de nombreux ions de métaux lourds sont connus pour être toxiques ou cancérigènes. Il est important pour les fonctions physiologiques des tissus vivants et régule de nombreux processus biochimiques. Alors ces métaux lourds toxiques doivent être retirés de l'eau usée pour protéger notre environnement [3].

Afin d'accroître notre compréhension de la pollution, des efforts ont été émis afin de pouvoir développer des nouvelles stratégies qui permettent de détecter ces ions dans l'environnement. Parmi ces stratégies on peut citer les détecteurs ou les capteurs [4].

Les capteurs chimiques peuvent être fonctionnalisés à l'aide des nouveaux ionophores sélectifs, afin de viser des cibles spécifiques tel que les métaux lourds et de répondre ainsi aux besoins des industries de l'environnement, de la santé ou de l'alimentation. Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire de recherche LCIP (Laboratoire de capteurs, Instrumentations et procédés).

L'objectif de notre travail consiste à expérimenter l'élaboration de développer un capteur

---

---

électrochimique à base de platine modifiée par le dépôt de membrane polymérique incorporant le Ether 18-crown-6 comme ionophore destinée à la détection des polluants en présence des nanoparticules pour la détection des ions de fer et sa caractérisation par les méthodes électrochimiques. Le dispositif élaboré permet de suivre la détection des ions de fer à différentes doses et la compréhension de présence et absence des nanoparticules à l'interface électrode/électrolyte.

Le mémoire est divisé en trois chapitres principaux : le premier chapitre est une description de l'état de l'art des capteurs chimiques et les biocapteurs et concerne aussi le principe, la théorie des méthodes électrochimiques courantes (voltammétrie, spectroscopie d'impédance électrochimique) qui sont associées pour l'analyse des micropolluants métalliques.

Le deuxième chapitre est une représentation de polluant métallique étudié ( $\text{Fe}^{3+}$ ) combinée par une étude bibliographique sur les différents ionophores qui détectent les ions de fer et leur composition de membrane avec les principales performances de ces capteurs.

Le troisième chapitre est basé sur le concept des capteurs sélectifs pour la détection du fer pour l'étude des performances et sensibilités de ces électrodes.

Il est focalisé sur la nanostructuration d'électrodes de platine par des nanoparticules d'argent de deux types avant et après le dépôt de membrane possédant des caractéristiques différentes. Dans un premier temps, la synthèse, la fonctionnalisation et la caractérisation de nanoparticules d'argent y sont présentées, puis l'immobilisation des nanoparticules nues ou préalablement fonctionnalisées sur la surface des électrodes de platine toujours après et avant le dépôt de membrane est étudiée. Différentes techniques de caractérisation sont utilisées pour déterminer la meilleure voie de nanostructuration.

Les performances analytiques avec de tels capteurs sont étudiées et comparées aux systèmes sans nanoparticule afin de mettre en évidence l'apport des nanoparticules d'argent.

Enfin, une conclusion générale reprenant les principaux résultats et donnant quelques perspectives à cette étude est faite en fin de ce mémoire.

# Chapitre 01

## GENERALITES

### 1.1. Introduction

La chimie électro-analytique peut jouer un rôle très important dans la protection de notre environnement, en particulier, les capteurs chimiques [5].

Il est donc impératif de développer des méthodes d'analyses à partir d'instruments simples, sélectifs et capables de délivrer en temps réel l'information, pour répondre à une demande croissante en moyen de contrôle et de mesure d'espèces chimique. Le besoin pressant des industries technologiques à disposer d'outils analytiques de ce genre a suscité ces dernières années le développement des capteurs [6,7].

Ce chapitre présente des généralités sur les capteurs électrochimiques et les différentes méthodes d'analyse soit par la voltampérométrie ou par la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).

### 1.2. Généralités sur les capteurs

#### 1.2.1. Les capteurs

##### 1.2.1.1. Définition

Un capteur est un dispositif sensible à une grandeur physique ou chimique et susceptible de la transformer en une grandeur exploitable (**Figure1.1**). La grandeur à mesurer ou mesurande constitue le signal d'entrée du capteur. Celui-ci le transforme ensuite par exemple en une caractéristique électrique ou réponse du capteur qui constitue le signal de sortie [6].

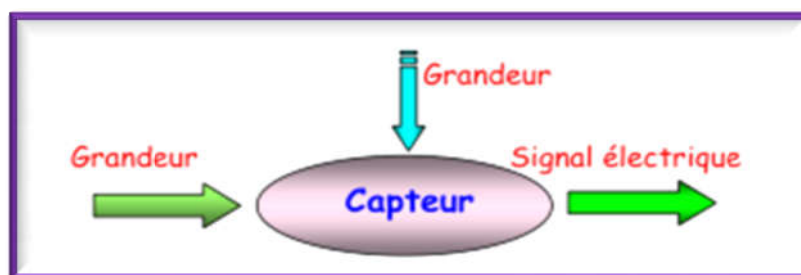


Figure 1.1.schéma d'un capteur [6].

### 1.2.2. Principe d'un capteur

Le capteur est chargé de prélever une grandeur physique à mesurer et de la transformer en une grandeur exploitable.

- La grandeur physique à mesurer, souvent appelée « mesurande », n'est pas en général directement utilisable. Elle constitue le signal d'entrée du capteur.
- La grandeur exploitable est souvent de nature électrique. Elle constitue le signal de mesure(ou signal de sortie, ou réponse) du capteur. Elle est une représentation de la grandeur à mesurer et doit être indépendante des autres grandeurs pouvant influencer sur le capteur. Ces grandeurs étrangères portent le nom de grandeurs d'influence.

### 1.2.3. Grandeur 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. Citons en particulier :

- La température.
- La pression environnante.
- Les vibrations.
- L'humidité, la projection d'eau.
- Les ambiances corrosives.
- Les perturbations électromagnétiques.
- Les accélérations et la pesanteur.
- L'alimentation électrique du capteur [8].

#### **Remarque**

Généralement, on obtient une grandeur de sortie du type électrique. Elle peut être soit :

Une charge, une tension, un courant et une impédance [9].

### 1.2.4. Classification des capteurs

On classifie les capteurs en deux grandes familles : en fonction de la caractéristique électrique de la grandeur de sortie. Cette classification influe sur le conditionneur qui lui est associé.

#### **a) Capteurs passifs**

Il s'agit de capteur dont la grandeur de sortie est une variation résistance ou une impédance.

Il constitue des éléments passifs d'un circuit électrique. Ce circuit a pour rôle de leur

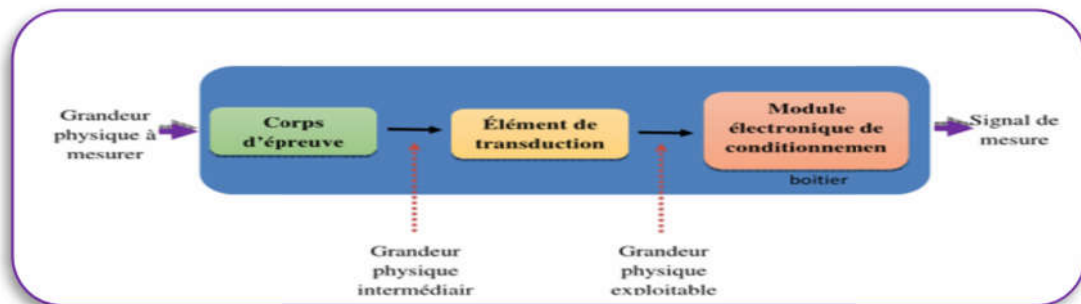
apporter une énergie pour convertir la variation d'impédance en une variation de tension ou de courant. Le circuit porte le nom de conditionneur.

### b) Capteurs actifs

Dans ce cas, la sortie du capteur est équivalente à un générateur. C'est un dipôle actif qui peut être du type courant, tension ou charge fournissent en sortie une tension ou un courant. Il prélève une partie de l'énergie utilisée par la grandeur physique à mesurer pour la transformée en énergie électrique. Le modèle électrique de ce type de capteur que l'on nomme aussi transducteur est un générateur équivalent soit de Thévenin pour les tensions, soit de Norton pour les courants [10].

### 1.2.5. Structure

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous (**Figure 1.2.**) :



**Figure 1. 2.** Structure d'un capteur [11].

#### 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) 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 le lien entre le capteur et le système de contrôle de la commande. Il a pour rôle d'amplifier et de faire le traitement du signal électrique.

### 1.3. Caractéristiques métrologiques d'un capteur

Les caractéristiques métrologiques d'un capteur constituent les liens effectifs entre le capteur et la grandeur qu'il mesure.

#### a. Etalonnage

L'étalonnage permet d'ajuster et de déterminer, sous forme graphique, la relation entre le mesurande et la grandeur électrique de sortie (**figure 1.3**). Très souvent l'étalonnage n'est valable que pour une seule situation d'utilisation du capteur.

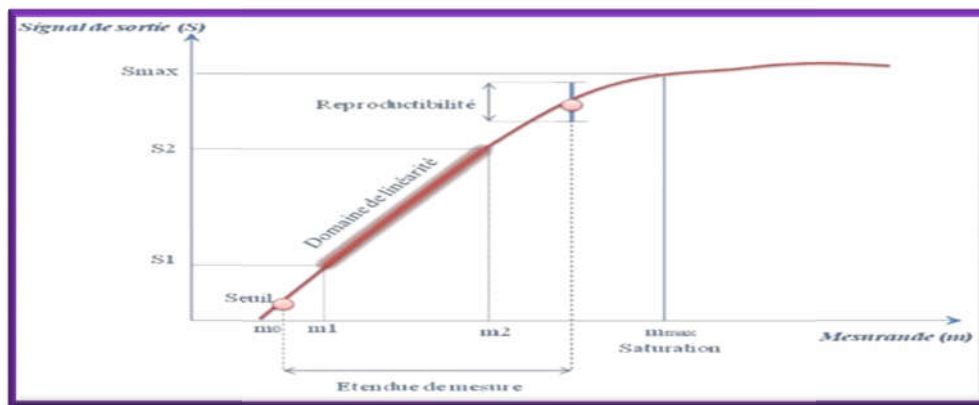


Figure 1.3. Courbe d'étalonnage d'un capteur.

#### b. Étendue de mesure

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur (**Figure 1.3**). A l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières: le seuil et la saturation.

Le phénomène de saturation est fréquemment rencontré en physique. Même si la valeur du mesurande augmente, la grandeur de sortie ne peut dépasser une valeur maximale  $S_{\max}$  : pour  $m > m_{\max}$ ,  $S = S_{\max}$ .

On ne peut donc pas effectuer de mesurage pour des valeurs au-dessus de  $m_{\max}$ .

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

$$S = LOD = 3.3 \times SD / s \quad (1.1)$$

Avec  $SD$  : l'écart type de la réponse.

$s$  : la pente.

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

#### c. Domaine de linéarité

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

du mesurande.

#### **d. Sensibilité**

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

$$s = \frac{\Delta s}{\Delta m} \quad (1.2)$$

#### **e. Temps de réponse**

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

La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesures.

#### **f. Sélectivité**

Un capteur est dit sélectif, si la variation du signal de sortie est due uniquement à la seule grandeur (physique, chimique, biologique...) qu'on veut mesurer [12].

#### **g. 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 spécifié (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 étudié, il convient d'indiquer l'écart type, l'écart type

relatif (coefficient de variation) et l'intervalle de confiance [13].

### **E. Résolution- Précision**

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

#### **1.4. Capteurs chimiques et biochimiques**

##### **1.4.1. Capteurs chimiques**

Un capteur chimique est un dispositif simple qui transforme une information chimique (nature et concentration d'une espèce spécifique) en un signal facilement exploitable pour l'analyse [14].

Un capteur est constitué de trois unités fonctionnelles de base:

- un système récepteur qui est généralement une couche sélective permettant la reconnaissance de l'espèce avec laquelle elle interagit. Cette couche réceptrice peut être composée de différents types de récepteurs : molécules synthétiques, enzymes, anticorps, cellules, etc.
- un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique [15].

La transduction peut être reliée à des phénomènes de nature différente : piézoélectrique, optique, thermique ou électrochimique [14].

Un système analyseur qui transforme (conversion, amplification) le signal obtenu du transducteur en un signal exploitable par l'opérateur.

#### **❖ Les principaux avantages des capteurs chimiques sont**

- ➔ Leur faible encombrement.
- ➔ leur faible consommation énergétique.
- ➔ leur faible coût (achat et entretien).
- ➔ leur temps de réponse relativement court (inférieur à 15 minutes).

Tous ces avantages en font des instruments idéaux pour les mesures sur site et le contrôle de procédés en ligne [16].

##### ***1.4.1.1. Domaine d'application des capteurs chimiques***

###### ***➤ Domaines médicaux***

L'utilisation de celle-ci est nécessaire pour contrôler régulièrement la pression des gaz par exemple : l'oxygène et le dioxyde de carbone .ces données peuvent fournir des indications très important au sujet de l'état de santé des patients pour ceux à l'hôpital, même s'ils sont dans le soin intensif [17].

➤ **Domaine d'industrie agro-alimentaire**

La plupart des industries et agences gouvernementales de santé exigent l'application des capteurs chimiques et biochimiques pour le contrôle qualitatifs des aliments, des additifs, des odeurs et des saveurs alimentaires mais aussi pour le contrôle des contaminants biologiques [18].

➤ **Domaine de contrôle environnemental**

Les capteurs chimiques vont permettre la détection rapide de toxiques et donc d'intervenir plus rapidement en cas de pollution.

Nous avons donc, les capteurs chimiques à fibre optique qui sont utilisés pour la détection, de cuivre [19,21].les capteurs chimiques sélectives pour la détection des métaux lourds par exemple zinc[22],plomb[23],cadmium [24],magnésium [25,26]....,etc.

### 1.4.2. Un biocapteur

Un biocapteur est un système analytique alliant des technologies différentes issues par exemple de la biologie moléculaire, la microélectronique, l'optique et l'informatique. Il se compose d'un élément biologique, que l'on appelle « ligand » ou biorécepteur, lui-même lié à un transducteur (pouvant être optique ou plus généralement électromagnétique, électrochimique, piézoélectrique, calorimétrique ou acoustique) permettant de transformer un signal biochimique en un signal physique quantifiable.

Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [27], Un biocapteur est un appareil qui utilise des réactions biochimiques spécifiques médiées par des enzymes isolées, des immuno-systèmes, des tissus, organites ou des cellules entières pour détecter des composés chimiques en général par des signaux électriques, thermiques ou optiques [28].

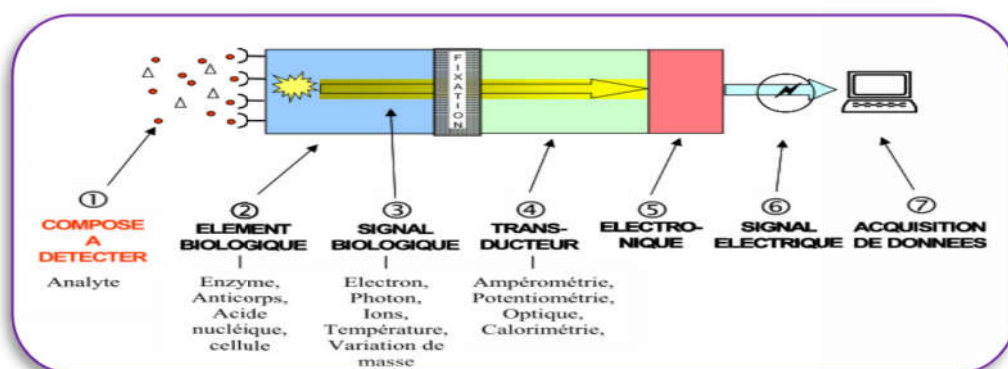


Figure 1.4. schéma général de fonctionnement d'un biocapteur [6].

### 1.4.3. Application et perspectives des biocapteurs

Leur emploi devrait de permettre de diminuer le coût des analyses. Il permet également

d'envisager des analyses rapides. Les dosages les plus courants sont ceux du glucose et de l'urée dans les fluides biologiques : sang total, sérum et urine [29].

➤ **Dans les domaines agroalimentaire et pharmaceutique**

Les biocapteurs ont aussi un rôle important dans le domaine agroalimentaire de par de faible coût, la précision et la rapidité de la mesure. Il peut être utilisé dans le contrôle de qualité des matières premières (détection d'OGM).

➤ **Dans le domaine de l'environnement et la dépollution**

Ils permettent le contrôle de la toxicité des eaux, les analyses dans le cadre de la purification et le traitement des eaux usées, ainsi que les analyses microbiologiques avant la distribution (présence de pesticides et autres agents polluants). Ils donnent aussi des informations sur la qualité de l'air en relevant la présence de polluants atmosphériques.

➤ **Enfin, dans le domaine militaire**

Les biocapteurs sont capables de détecter les armes biologiques, les neurotoxiques, les explosifs [30].

### 1.5. Les capteurs électrochimiques

Tous les capteurs électrochimiques contiennent un transducteur qui transforme la réponse chimique en signal détectable, un matériau de détection sensible à l'espèce chimique recherchée (ions, ...) [31].

La fonction d'un capteur électrochimique est de fournir des informations sur notre environnement physique, chimique et biologique. En effet, un capteur chimique fournit des informations sur son environnement et se compose d'un transducteur physique et d'une couche chimiquement sélective [32].

#### 1.5.1. Classification des capteurs électrochimiques

Les principales familles des capteurs chimiques classées suivant les principes de transduction sont: les capteurs potentiométriques, conductimétrique et ampérométriques, les capteurs coulométriques [31].

### 1.5.1.1. Capteurs potentiométriques

Dans le cas de ce type de capteurs électrochimiques, un équilibre local s'établit à l'interface électrode-électrolyte et l'information sur la concentration de l'échantillon en analyte est obtenue à partir de la différence de potentiel mesurée entre l'électrode de travail (récepteur) et l'électrode de référence [15].

Le dispositif potentiométrique le plus couramment utilisé est l'électrode de pH [33].

Ce type de capteurs a également déjà été utilisé pour la détection de micropolluants métalliques. Néanmoins, sans fonctionnalisation préalable, le signal ne donne aucune information sur la nature de l'espèce analysée et dans l'éventualité d'un mélange de micropolluants, seule la concentration totale sera accessible sans distinction des espèces [34].

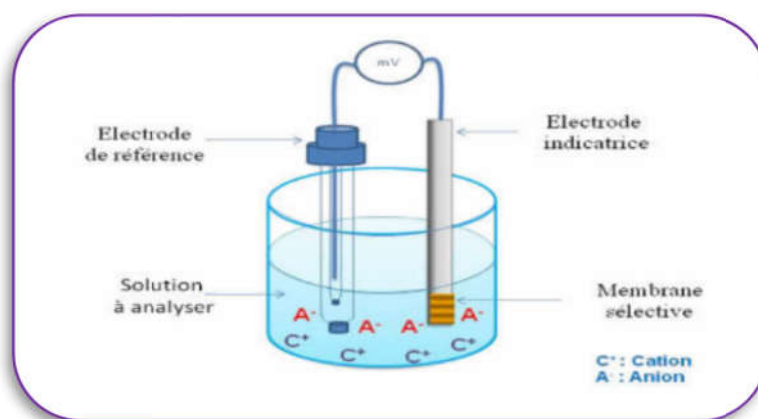


Figure 1.5. Principe de mesure potentiométrique [6].

### 1.5.1.2. Capteurs conductimétriques

Ce type de capteurs est basé sur des variations de conductivité électrique d'un film ou d'un matériau, générées par la présence de l'analyte en solution [35, 36].

L'application la plus courante est le suivi de la qualité de l'eau dans les systèmes de production d'eau déminéralisée à partir des lits échangeurs d'ions, où l'augmentation importante de signal de conductivité résulte d'une augmentation de la concentration des ions et donc l'apparition d'ions indésirables dans l'eau [37].

La mesure de la résistance d'une solution permet la déduction de la concentration de charges entre deux électrodes. La conductance d'une cellule de conductivité (Figure 1.6) est en fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet, qui stipule:

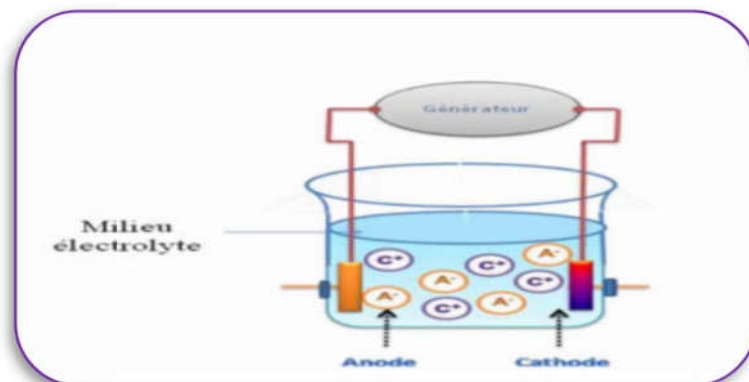
Ou :

$$G = k \frac{A}{l} \quad (1.3)$$

G est la conductance (S).

k la conductance spécifique du corps (S/cm).

A la surface de sa section (cm<sup>2</sup>) et l sa longueur (cm).



**Figure 1.6.** Schéma de principe des mesures conductimétrique.

La conductance de cellule est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte dans laquelle elle est plongée. Un étalonnage préalable dans une solution de concentration connue est nécessaire. Les mesures sont effectuées à courant alternatif afin d'éviter des variations de résistance engendrées par la polarisation des électrodes à courant continu [6].

### 1.5.2. Capteurs ampérométriques

Dans le cas des capteurs ampérométriques, c'est une relation entre l'intensité du courant (en ampères) et la concentration de l'analyte en solution qui est exploitée [33].

Les informations inhérentes à l'analyte considéré sont obtenues par l'application d'un potentiel à l'électrode de travail qui provoque l'oxydation ou la réduction de l'analyte avec apparition d'un courant qui est mesuré. Ce type de capteurs présente une bonne sélectivité intrinsèque étant donné que les processus redox des analytes électroactifs se font à des potentiels caractéristiques bien définis et l'intensité du signal du pic de réduction ou d'oxydation de l'analyte considéré est proportionnelle à sa concentration [38].

L'utilisation de ces capteurs est associée à un protocole analytique reposant sur une technique électrochimique ampérométrique pour laquelle le traitement électrochimique imposé et le traitement du signal induit peuvent faire l'objet d'un certain nombre de variantes que le manipulateur pourra choisir [39].

Les méthodes ampérométriques exploitent des réactions d'oxydoréduction qui engendrent par l'application d'un potentiel spécifique de l'espèce électroactive, des échanges d'électrons entre un métal d'électrode et une solution. Le courant électrique induit par ces réactions chimiques est appelé "courant faradique" et dépend linéairement de la concentration de la cible dans l'analyte [40].

## 1.6. Rappels électrochimiques

### 1.6.1. Généralité

L'électrochimie est une bonne méthode pour étudier des réactions comportant des transferts d'électrons car elle permet d'obtenir les espèces oxydées ou réduites sans ajout d'agent oxydant ou réducteur. Cependant, les méthodes électrochimiques seules (voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie...etc.), si elles renseignent sur les transferts électroniques, ne permettent pas d'obtenir des informations structurales sur les espèces intermédiaires.

Au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle l'électrochimie apporte une véritable révolution chimique ouvrant l<sup>ère</sup> de la chimie moderne. Au cours de ce siècle, cette science a permis de mettre en place des procédés électrolytiques dans l'industrie. Les connaissances théoriques ont évolué principalement à la cour de la deuxième moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Puis au début du XX<sup>ème</sup> siècle la théorie de la cinétique électrochimique va être développée. Après la seconde guerre mondiale de nombreux travaux ont été réalisés conduisant à la connaissance actuelle des processus électrochimiques. L'électrochimie permet d'analyser les liens qui existent entre la chimie et l'électricité. Elle traite des réactions où interviennent un ou plusieurs électrons, en particulier les réactions d'oxydo-réduction.

### 1.6.2. Définition d'un processus électrochimique

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

### 1.6.3. Interface à l'équilibre et loi de Nernst

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



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

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

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right) \quad (1.5)$$

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

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

L'équation (2) devient alors :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}} \right) \quad (1.6)$$

$C_{\text{Ox}}$  et  $C_{\text{Red}}$  les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

La relation de Nernst, à 25°C, s'écrit alors :

$C_{\text{Ox}}$  et  $C_{\text{Red}}$  les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

La relation de Nernst, à 25°C, s'écrit alors :

$$E_{\text{eq}} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \left( \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \right) \quad (1.7)$$

#### 1.6.4. Cinétique électrochimique

Le transfert électronique est localisé à la surface de l'électrode, à l'interface entre le conducteur électronique (l'électrode) et le conducteur ionique (la solution). La réaction électrochimique ne peut donc avoir lieu que si la substance électroactive est présente à la surface de l'électrode.

Une réaction électrochimique globale peut être décomposée selon la Figure (1.7) Outre le transfert de charge, le transport de matière doit être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations en solution d'Ox et Red.

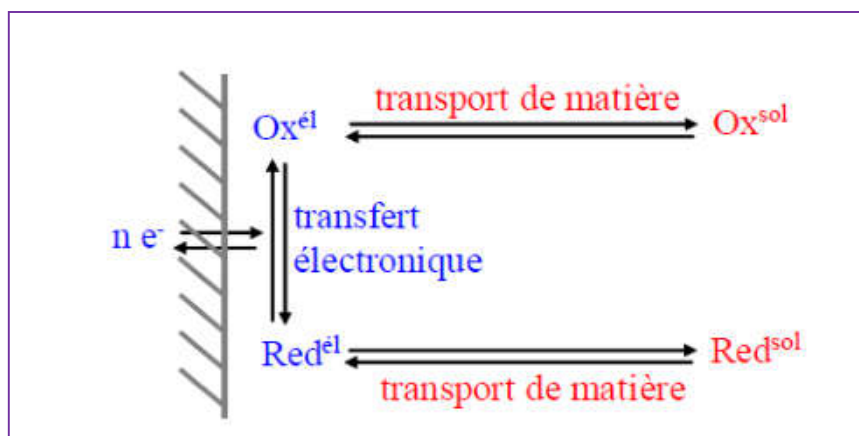


Figure 1.7. Différentes étapes d'une réaction électrochimique.

Il existe trois modes de transport de matière :

- a) **la diffusion** : mouvement spontané, provoqué par l'établissement d'un gradient de concentration, dû à la consommation et/ou la production d'espèces au voisinage de l'électrode.
- b) **la convection** : déplacement des espèces sous l'effet d'un gradient de vitesse du fluide (agitation de la solution, électrode tournante)
- c) **la migration** : déplacement des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique créé par l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes. Comme tout processus global décomposé en étapes consécutives, la vitesse globale est égale à la vitesse de l'étape la plus lente. Toute étape rapide précédant une étape lente est supposée être dans un état de quasi-équilibre. Il faut donc considérer la vitesse de transfert de charge ainsi que la cinétique de transport de matière et déterminer l'étape la plus lente [36].

## 1.7. Méthodes électrochimique

### 1.7.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

#### 1.7.1.1. Définition

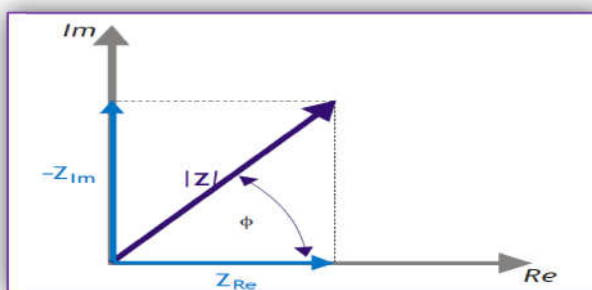
Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance  $Z$  [42].

Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation [43].

#### 1.7.1.2. Théorie

Cette méthode permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations concernant la cinétique de phénomènes électrochimiques. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. En courant alternatif, cette résistance s'appelle l'impédance et représente un vecteur, caractérisé par le module  $|Z|$  et l'angle de déphasage  $\varphi$  (**figure 1.7**). On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire. Si l'exemple d'une cellule électrochimique est prise, il pourrait être considéré que la cinétique du transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces

mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système [44,45].



**Figure 1.8.** Schéma représentatif de l'impédance en coordonnées cartésiennes et polaires [35,47].

Elle est particulièrement adaptée à l'étude des mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte. La théorie de cette méthode a été décrite en détail dans plusieurs travaux (Gabrielli et al, Deslouis et al.) [46,47].

#### a) Calcul de l'impédance faradique

Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré. Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

#### b) Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de système linéaires, la fonction de transfert est indépendante du signal d'excitation. La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constante du courant et du potentiel [45].

### 1.7.2. Voltampérométrie

#### 1.7.2.1. Principe de fonctionnement

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme

intensité en fonction du potentiel. Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration de l'analyte est en baisse autour de la surface de l'électrode.

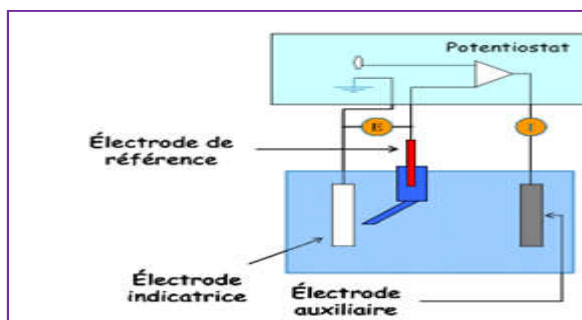
Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, donne des informations sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique [48].

### 1.7.2.2. Voltammétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à effectuer un balayage aller-retour complet du potentiel appliqué. L'allure de la variation du courant au cours du temps et celle du voltampérogramme cyclique sont donnés par les figures 1.9 et 1.10.

La voltamétrie cyclique est une méthode courante pour étudier les processus présents à une électrode [49,50].

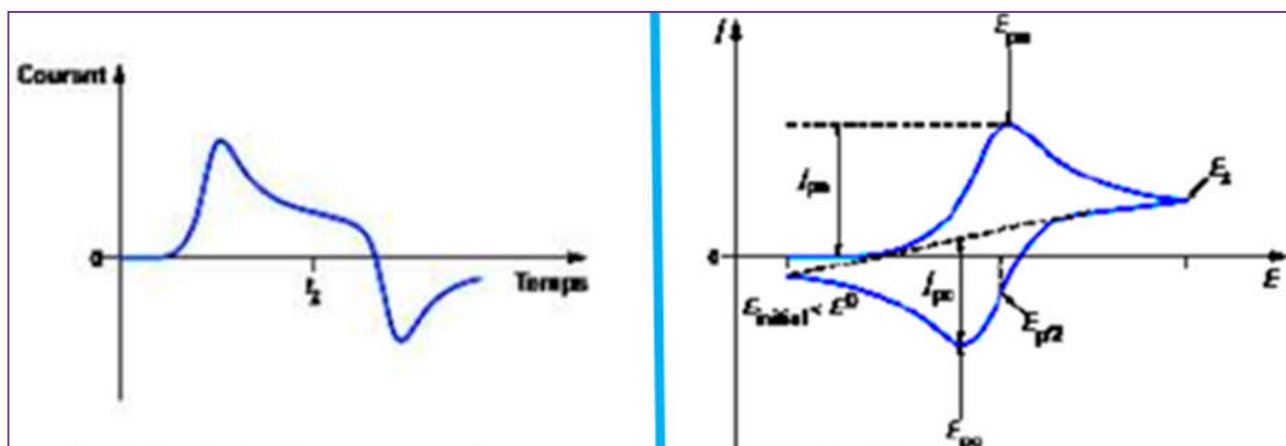
Pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes du montage schématisé dans la figure suivante sont connectées. Cet appareil fournit la tension électrique  $V$  entre l'électrode indicatrice (EI) et la contre-électrode (CE), nécessaire pour que la tension entre EI et l'électrode de référence ER soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée sur l'appareil (**Figure 1.9**). Pour décrire un voltammogramme, on effectue un balayage de potentiel en modifiant progressivement la valeur de la tension de consigne contrôlée par le potentiostat. La vitesse de balayage ne doit pas être trop élevée pour permettre l'établissement en permanence d'un régime de diffusion aussi voisin que possible du régime stationnaire. L'enregistrement de  $I = f(t)$  conduit directement à  $I = f(E)$  si  $E$  est fonction linéaire de  $t$ .



**Figure 1.9.** Montage potentiométrique.

La réponse propre à un système électrochimique, correspondant à la présence d'une substance électroactive déterminée, est obtenue par tracé de deux Voltammogramme: celui obtenu sans la substance électroactive (essai à blanc), correspondant à la courbe du courant résiduel et celui obtenu en présence de la substance électroactive. On retranche alors le courant résiduel de celui déterminé avec la substance électroactive, obtenant par différence le courant qui correspond à l'électrolyse de cette seule substance [51].

C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire dans laquelle une surtension est appliquée et le courant est immédiatement mesuré. Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en graphique en fonction du temps (Figure 1.12.) .Le courant mesuré à deux composantes soit celle faradique et celle capacitive, lesquelles sont normalement couplées et difficilement séparables. Le courant faradique résulte d'un transfert d'électron à l'interface solution-électrode, tandis que le courant capacitif est dû à l'accumulation de charge à l'interface électrode-solution. Le courant capacitif est alors dû à la variation de la capacité de la double couche de l'électrode qui dépend du potentiel lorsqu'une espèce est adsorbée ou désorbée [52-53].



**Figure 1.10.** Variation du courant en fonction du temps. **Figure 1.11.** Allure d'un voltammogramme.

**Figure 1.10.** Variation du courant en fonction du temps en régime de diffusion pure.

**Figure 1.11.** Allure du voltampérogramme cyclique d'un système rapide en régime de diffusion pure [38].

L'analyse de ces voltampérogramme en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettrons ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide) [50]. En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme le montre la figure (1.12).

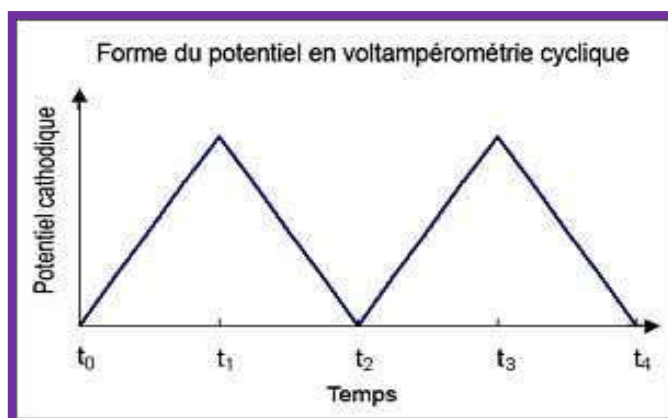


Figure 1.12. Variation du potentiel en fonction du temps [54].

### 1.7.2.3. La voltamétrie à onde carrée (SWV : Square Wave Voltammetry)

La voltamétrie à onde carrée est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carré d'amplitude  $\Delta E = 50 \text{ mV}$  et de période  $1/f$  (typiquement la fréquence  $f = 50$  à  $200 \text{ Hz}$ ), et de hauteur  $|\Delta ES|$  (de l'ordre de  $5 \text{ mV}$ ), avec une rampe en escalier. Le signal mesuré est la différence  $D_i$  entre les courants mesurés à la fin de chaque pulse montant et descendant de l'onde carrée. Le principal avantage de la SWV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, typiquement  $v = 400$  à  $1600 \text{ mV/s}$ , et ainsi d'améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport  $i_f / i_c$  mais également par la réduction du temps de mesure [55,58].

## 1.8. Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté des généralités sur les capteurs contenant les différents types de capteur avec les méthodes courantes d'analyse concernant quelques rappels électrochimiques.

# Chapitre 02

## ETUDE SUR LES IONOPHORES QUI DETECTENT LES IONS DE FER

---

### 2.1. Introduction

La connaissance des effets néfastes des métaux lourds sur les humains et les animaux a en partie inspiré le travail pour le développement de composés qui réagissent sélectivement et spécifiquement aux ions des métaux lourds c.à.d. conception de capteurs d'ions [5].

Un certain nombre de méthodes sont disponibles aujourd'hui pour mesurer la formation ion-ionophore [59]. Dans cette partie on fait une étude bibliographique sur les ionophores qui détectent les ions de fer.

Mais malgré le besoin urgent de ces capteurs sélectifs pour la surveillance potentiométrique des ions Fe (III), seuls des rapports limités ont été publiés concernant les électrodes sélectives aux ions Fe (III) dans les littératures.

### 2.2. Généralités sur les métaux lourds

Le terme métaux lourds est un mot ambigu et dont la définition varie d'une source à l'autre. Jusqu'à présent il n'existe pas de définition générale. Mais selon Nies (1999) et Gadd (1992), les métaux lourds regroupent les 53 métaux dont la densité est supérieure à 4-5 g/cm<sup>3</sup>. En fait, dans la plupart des cas beaucoup d'auteurs utilisent ce terme, à tort et à travers, pour caractériser les éléments toxiques. Ces éléments peuvent être classés en différents groupes sur la base de leurs caractéristiques (fonctions, propriétés électrochimiques) [60] et aussi présentent une forte toxicité [61].

#### 2.2.1. Le FER

##### *2.2.1.1. Généralités sur le FER*

En abondance, le fer est le quatrième élément dans l'écorce terrestre et le premier parmi les métaux lourds. On le trouve surtout sous forme de Fe (II) ou de Fe (III) [62].

### 2.2.1.2. Les sources de fer dans l'environnement

#### a. Dans l'eau

On trouve généralement le fer dans les eaux de surface sous forme de sels contenant du Fe(III) lorsque le pH est supérieur à 7. La plupart de ces sels sont insolubles et sont précipités ou adsorbés sur différentes surfaces. En milieu réducteur, comme dans certaines eaux souterraines, certains lacs ou certains réservoirs, et en absence de sulfure et de carbonate, on peut trouver du Fe(II) soluble en concentration élevée [63].

La présence du fer dans des sources naturelles d'approvisionnement en eau est attribuable à la décomposition de la roche et des minéraux [64], aux eaux de lessivage de décharges contrôlées [63], ainsi qu'aux rejets des secteurs industriels qui traitent le fer [65].

#### b. Dans l'air

Le fer trouvé en suspension dans l'atmosphère y est généralement entraîné avec les émissions des installations de l'industrie du fer et de l'acier, des centrales thermiques et des incinérateurs [66].

#### c. Dans le sol

Le fer est présent en abondance dans l'écorce terrestre (environ 5 % en masse), vraisemblablement sous la forme d'oxydes minéraux complexes. Plus spécifiquement, on le trouve dans les basaltes, les montmorillonites et les illites, mais pas dans les kaolinites. À l'état naturel dans les différentes roches mères, sa concentration varie sur un peu plus d'un ordre de grandeur, de 4 à 100 mg.g<sup>-1</sup>.

**Tableau 2.1.** Les concentrations de FER dans le sol.

Roches mère	Concentration moyenne (mg.g <sup>-1</sup> )
Roches magmatiques	35,4
Roches ignées	56,3
Roches acides	25,0
Grès	9,8-30,7
Roches basiques	100

Calcaires	3,8
Roches sédimentaires	35
Charbon	10,9-19,2

Dans le sol, les concentrations en fer total sont éminemment variables, mais une valeur de  $35\text{mg.g}^{-1}$  constitue une moyenne représentative de la majorité des sols.

Le fer se trouve dans les sols essentiellement sous forme d'oxydes et d'hydroxydes donnant lieu le plus souvent à des espèces solides amorphes [67].

#### *d. Dans les aliments*

La teneur en fer des aliments varie considérablement. Les céréales (moyenne :  $0,0295\text{ mg/g}$ ) et la viande (moyenne :  $0,0262\text{ mg/g}$ ) sont les principales sources alimentaires de cet élément [68]. La teneur en fer de la plupart des autres aliments naturels est inférieure à  $0,020\text{ mg/g}$  [69-70].

Elle peut être quelque peu supérieure dans les aliments enrichis de fer ou dans ceux qui sont cuits dans des ustensiles en fer [64]. Il semble que la teneur en fer des produits alimentaires diminue à l'ébullition [71].

#### *e. Dans les végétaux*

Dans les plantes, le fer joue des rôles biochimiques variés et se trouve impliqué dans de nombreuses réactions enzymatiques comme au cours de la photosynthèse ou d'autre synthèse. Les concentrations les plus élevées sont mentionnées pour les légumineuses, le cacao, et le persil, alors que les plus faibles concentrations se rencontrent dans le riz, les pommes de terre et la plupart des fruits frais [67].

#### *f. Dans les animaux*

Dans les animaux domestiques, la concentration moyenne en fer du corps entier se situe typiquement à  $70\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$  (poids frais), dont 70 % se trouvent lié à l'hémoglobine, avec de plus fortes concentrations dans le foie et le pancréas où il peut être stocké [72].

### 2.2.2. Conséquences sanitaires

Le fer, l'un des métaux les plus abondants sur Terre, est essentiel à la plupart des formes de vie et à la physiologie humaine normale. Le fer est une partie intégrante de nombreuses protéines et enzymes qui maintiennent une bonne santé. Chez l'homme, le fer est un composant essentiel des protéines impliquées dans le transport d'oxygène [73,74]. Il est également essentiel pour la

régulation de la croissance cellulaire et de la différenciation [74]. Une déficience en fer limite la délivrance d'oxygène aux cellules, ce qui entraîne une fatigue, une mauvaise performance du travail et une diminution de l'immunité [73,78]. D'autre part, la quantité excessive de fer peut entraîner une toxicité et même la mort [79]. Près des deux tiers du fer dans le corps se retrouve dans l'hémoglobine, la protéine dans les globules rouges qui transporte de l'oxygène aux tissus. De plus petites quantités de fer se trouvent dans la myoglobine, une protéine qui aide à fournir de l'oxygène au muscle et dans les enzymes qui assurent les réactions biochimiques. Le fer se trouve également dans les protéines qui stockent du fer pour les besoins futurs et qui transportent le fer dans le sang.

Avec seulement quelques exceptions possibles dans le monde bactérien, il n'y aura pas de vie sans fer [80]. Si la concentration en fer dépasse le niveau normal dans le corps, elle risque de devenir dangereuse pour la santé. Ainsi, le fer peut s'accumuler dans les tissus et les organes du corps lorsque les sites de stockage habituels sont pleins. Les excès d'ions de fer dans le corps provoquent des dommages au foie et aux reins. Certains composés de fer se révèlent cancérigènes [81-86].

Les apports nutritionnels recommandés pour les Canadiens indiquent que, chez les adultes, les hommes ont besoin de huit mg de fer par jour, les femmes en âge de procréer, de quatorze et les femmes post-ménopausées, de sept [87].

### 2.2.3. Effets toxiques

L'ingestion de grandes quantités de fer produit une hématochromatose; dans cette affection, les mécanismes normaux de régulation n'agissent plus efficacement et il se produit des lésions de tissus par suite de l'accumulation du fer. Cette affection apparaît rarement par suite d'une simple surcharge alimentaire [88, 90].

La consommation soutenue d'aliments acides cuits dans des plats en fer a aussi causé, dans certains cas, des lésions tissulaires [90]. L'ingestion de grandes quantités de comprimés de fer a déjà provoqué des intoxications chez de jeunes enfants [91]. Puisque les comprimés de fer pour adultes contiennent parfois beaucoup plus de fer élémentaire que les comprimés pour enfants, l'ingestion accidentelle, par des enfants, de suppléments de fer destinés aux adultes peut provoquer une intoxication [92]. On considère que trois grammes de sulfate de Fe(II) constituent la dose létale pour un enfant de deux ans. La dose létale pour un homme adulte est comprise entre 14 et 17,5 g [93,97].

### 2.2.4. Les caractéristiques de fer

#### *a. Les caractéristiques chimiques*

Le fer appartient, comme le manganèse et le cobalt, au groupe des métaux de transition. C'est un métal de couleur argentée avec une structure cristalline cubique. On le trouve à l'état ferreux ou

ferrique dans des minéraux spécifiques, ou dans d'autres minéraux ou il se substitue au magnésium et à l'aluminium.

*b. Les caractéristiques nucléaires*

Les isotopes  $^{55}\text{Fe}$  et  $^{60}\text{Fe}$  présentent des périodes respectives de 2,7 années, 45,5 jours et  $3 \times 10^5$  années, respectivement [98].

### 2.3. Généralités sur les ionophores qui détectent le fer (III)

Les capteurs chimiques peuvent être disponibles sur mesure à l'aide de nouveaux ionophores sélectifs; on fait des petites recherches pour identifier quelques ionophores pour la détection de  $\text{Fe}^{3+}$  avec leur membrane spécifique et leur caractéristique par différente méthode d'analyse.

#### 2.3.1. La préparation d'électrode d'ion sélective à base d'ionophore (E)-N'-((2-hydroxynaphtalén-3-yl) méthylène) benzohydrazide (HNBH)

Les électrodes d'ions sélectives (ISE) à base d'une membrane de chlorure de polyvinyle (PVC) sont sauvagement utilisées dans la détermination de divers ions métalliques dans des échantillons industriels et environnementaux. Les ISE présentent des nombreux avantages, notamment la simplicité des procédures, la préparation faciles et rapides, le faible coût, les temps de réponses rapides, les plages de concentration étendues, les faibles limites de détection, les réponses stables et la renouvelabilité.

Il existe de nombreux rapports sur les électrodes sélectives aux ions membranaires en PVC pour la détermination des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans divers échantillons.

Les études effectuées par Abdollah Yari et ses collaborateurs sur un nouvel ISE à base de (E)-N'-((2-hydroxynaphtalén-3-yl) méthylène) benzohydrazide (HNBH) comme un nouveau support ionique pour la détermination des traces d'ion  $\text{Fe}^{3+}$  dans des échantillons réels.

Le protocole de préparation de membrane polymérique destinée à la détection ionique consiste à mélanger des proportions en masse de l'ionophore HNBH spécifique à l'ion à doser ( $\text{Fe}^{3+}$ ) avec le chlorure de polyvinyle (PVC) associé à un plastifiant nitrobenzène (NB) en présence d'un additif NaTPB. Puis on met un tube en verre (de 3 à 5 mm en haut) dans ce mélange (30% de PVC, 64% de NB, 3% de HNMB, 3% de NaTPB, tous ces produits secs dessous dans 3 ml de THF qui évapore à l'air ambiante) pendant 10 secondes pour former un tube mince et une membrane transparente (environ de 0,3 mm d'épaisseur) sur la pointe du tube. Le tube préparé a été conservé à la température ambiante environ 1 h, puis on remplit à l'aide d'une solution de remplissage interne de  $1,0 \times 10^{-3}$  M de nitrate ferrique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Finalement, l'électrode proposée a été immergée dans

une solution de nitrate ferrique pendant 24 h. Une électrode en argent/chlorure d'argent a été utilisée comme électrode interne. Afin d'optimiser l'approvisionnement de membranes, on a testé les différents rapports d'ingrédients et le temps de conditionnement. On utilise les mesures EMF pour déterminée les performances analytiques de ce type de capteur.

Les principales résultats obtient sont de premier lieux à une relation avec le phénomène de complexation entre l'ionophore (HNMB) et les ions de fer ( $Fe^{3+}$ ).

La structure de HNMB (L, figure 1) contient des atomes d'azote et de donneur d'oxygène, qui représente un support d'ion métallique approprié. cette structure est la mieux adaptée à  $Fe^{3+}$  comme un complexe selon la formule générale  $[Fe(L)_2NO_3]$ , comme représenté sur la (Figure 2.1).

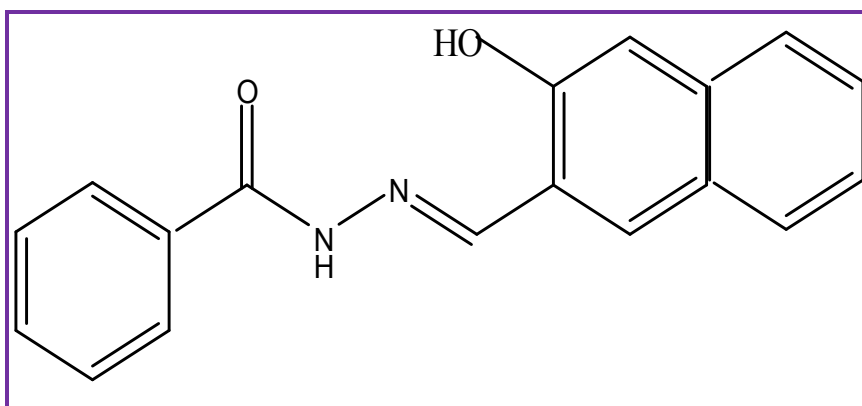


Figure 2.1. La structure HNMB.

Nous avons fait le titrage d'une quantité appropriée de HNMB avec une solution standard de  $Fe(III+)$  dans la solution organique de THF. Comme le montre cette figure, la réaction souhaitée peut se produire avec succès dans la solution organique qui implique la tendance du ligand à ce complexe de l'ion métallique dans la phase organique.

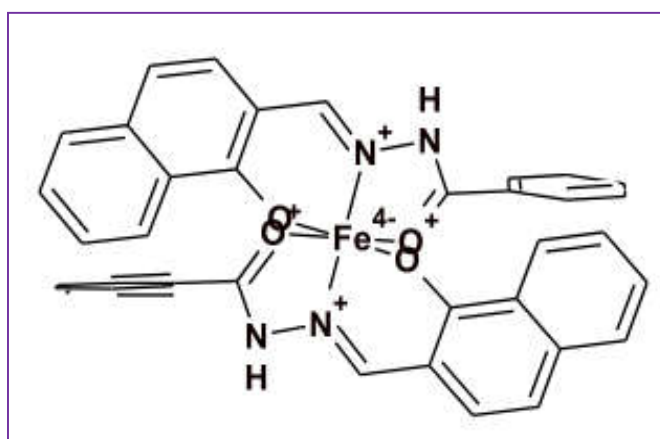


Figure 2.2. La structure chimique de phénomène de complexation des ions de  $Fe^{3+}$  avec HNMB.

Grâce à cette capacité, nous avons décidé d'intégrer cet ionophore dans un élément de détection de membrane en PVC, comme cœur du capteur potentiométrique, pour la surveillance de l'ion

métallique  $\text{Fe}^{3+}$ .

Cette étude est basée sur la variation des quantités constitutive de membrane et leurs propriétés, Les résultats obtenus indiquent que l'électrode présente les meilleures performances avec une composition de membrane de 30% de PVC, 64% de NB, 3% de NaTPB et 3% de HNMB ,cette composition donne une bonne réponse comme suite :une grandes sensibilités par rapport a les autres proportions 19.9mV/decade sur une large gamme de concentration de  $1.0 \times 10^{-2}$  à  $5.0 \times 10^{-9}$ .

L'étude de pH optimale indique que le pH approprié a été choisi dans la plage de 2,4 à 4,0 tel que ces résultats représenté aux milieux aqueux. Ensuite, on suive l'effet de cette composition de membrane sur les solutions non aqueuses en utilisant des mélanges de différent pourcentage de mélange d'éthanol-eau. Les changements importants dans la plage de concentration et la pente de membrane représenté dans l'échantillon qui contient 20% de mélange éthanol-eau qui donne une meilleure performance représentés par une sensibilité de 21.6 mV/decade avec une large gamme linéaire de  $1.0 \times 10^{-2}$  à  $1.0 \times 10^{-8}$ M.

Il a été appliqué avec succès comme un capteur potentiométrique indicateur pour le titrage de solution de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1,0 \times 10^{-4}$  M) avec de l'EDTA standard  $1,0 \times 10^{-3}$  M. La courbe de titrage a démontré que le capteur est capable de détecter avec succès la quantité d'ion de  $\text{Fe}^{3+}$  dans les solutions de différents échantillons.

Pour la détection d'ion de  $\text{Fe}^{3+}$  dans différents échantillons d'eau, une méthode d'étalonnage a été appliquée pour mesurer la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  dans les échantillons d'eau. Les échantillons de fer ont également été contrôlés par spectromètre d'absorption atomique (AAS) et la méthode potentiométrie. Les résultats de la méthode potentiométrique et de la spectrométrie d'absorption atomique pour les différents échantillons(les eaux de robinet, les eaux minérale, les eaux de rivière et les eaux usées) indiquent que les meilleurs résultats soit par la potentiométrie à (9.8ppm) et AAS à (9.7ppm) par les eaux usées.

La comparaison entre les caractéristiques de performance de l'électrode conçue rapportées dans la littérature pour les mesures du fer (III) et l'électrode réalisés.il voir clairement que cette électrode donne des meilleure résultats par rapport a les autres.

La confirmation de la sélectivité par réalisation de la méthode (MPM) à base de ces électrodes d'ISE, la détection du Fer, ainsi que sur la détection des métaux lourds  $\text{Na}^+$  , $\text{K}^+$  , $\text{Mo}^{6+}$  , $\text{Ba}^{2+}$  , $\text{Ca}^{2+}$  , $\text{Mg}^{2+}$  , $\text{Ni}^{2+}$  ,  $\text{Cu}^{2+}$  , $\text{Zn}^{2+}$  , $\text{Cd}^{2+}$  , $\text{Pb}^{2+}$  ,  $\text{Cr}^{3+}$  ,  $\text{Ce}^{3+}$  a été réalisée. Cette méthode de potentiel appariée (MPM) qui ne repose sur aucune théorie et n'assume pas une certaine équation décrivant la réponse de l'ISE dans une solution mixte. La méthode est basée sur une procédure de mesure des différences potentielles causées par l'augmentation de l'activité cible de l'analyte dans Solution et que, en raison

de l'augmentation de l'activité ionique interférente.

Comme une conclusion de ce travail : on a constaté que le (E) -N'-(2-hydroxynaphtalén) comme support sélectif supérieur dans une membrane de PVC au cœur d'un capteur potentiométrique pour la détermination de  $\text{Fe}^{3+}$  dans des différents échantillons.

L'électrode illustre une excellente pente de Nernstian de  $19,9 \pm 0,3$  mV / décade sur une large gamme linéaire de concentration de  $5,0 \times 10^{-9}$  à  $1,0 \times 10^{-2}$  M avec une limite de détection de  $1,0 \times 10^{-9}$  M de  $\text{Fe}^{3+}$  en solution. La plage de pH tolérable de 2,4 à 4,0, le temps de réponse de 10 s et la stabilité de mesure pendant 3 mois sont des caractéristiques intéressantes du capteur [100].

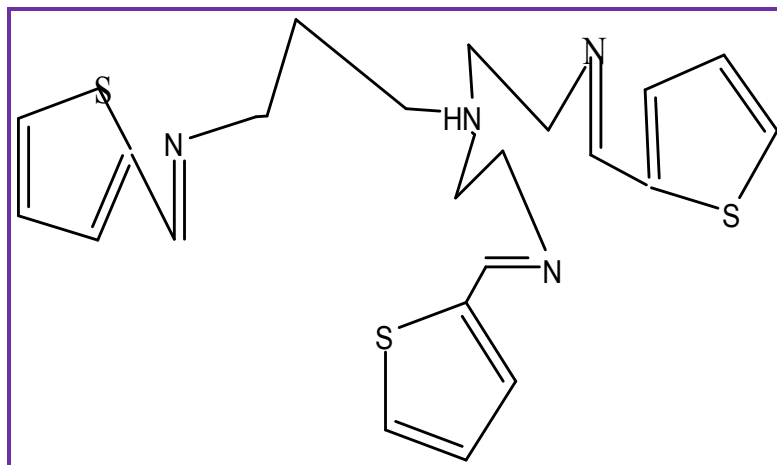
### 2.3.2. la préparation d'électrode a base de ((tris(3-(thiophenal) propyl)amine (TTA))

Le protocole de fabrication des membranes a base de ((tris (3-(thiophenal) propyl) amine (TTA)) a été mis au point à partir des travaux effectués par Hassan Ali Zamani et al sur les capteurs. pour la détection des ions de Fer, les protocoles de la mise au point du capteur  $\text{Fe}^{3+}$  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 tetraphenyl borate, dilué d'environ 4 à 5 ml de THF.

Le mélange résultant a été transféré dans un plat en verre de 2 cm de diamètre. La solution a permis de rester en perte la teneur en THF et un mélange concentré huileux ont été obtenus. Prochain, Les électrodes ont été préparées en formant une membrane de la solution huileuse sur les pointes d'un tube Pyrex de 3-5 mm, en trempe Tube le mélange concentré pendant une courte période. Ensuite, les tubes étaient maintenus à la température ambiante pendant environ 24 h, avant d'être rempli avec une solution de remplissage interne de  $1,0 \times 10^{-3}$  moles de  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Et être trempé dans une solution de nitrate ferrique de  $1,0 \times 10^{-3}$  mole  $\text{L}^{-1}$  pour 24 h . La méthode utilisée est des mesures EMF qui sont des mesures des champs électromagnétiques ambiants (environnants) qui sont effectués en utilisant des capteurs ou des sondes particuliers, tels que des compteurs EMF. Ces sondes peuvent généralement être considérées comme des antennes bien qu'elles présentent des caractéristiques différentes. En fait, 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 ont été déterminées à partir de courbe d'étalonnage, dans la gamme de concentration  $1,0 \times 10^{-8}$  to  $1,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  avec une limite de détection de  $8,3 \times 10^{-9}$  mol  $\text{L}^{-1}$  et une sensibilité  $19,8 \pm 0,3$  mV decade<sup>-1</sup>.

La structure de l'ionophor (tris (3-(thiophenal) propyl) amine) :



**Figure 2.3.** La structure de l'ionophore de TTA.

La confirmation de la sélectivité par réalisation de la méthode (MPM) à base de ces électrodes d'ISE, la détection du Fer, ainsi que sur la détection des métaux lourds  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  a été réalisée. Cette méthode de potentiel appariée (MPM) qui ne repose sur aucune théorie et n'assume pas une certaine équation décrivant la réponse de l'ISE dans une solution mixte. La méthode est basée sur une procédure de mesure des différences potentielles causées par l'augmentation de l'activité cible de l'analyte dans Solution et que, en raison de l'augmentation de l'activité ionique interférente.

Dans la performance de l'ensemble d'électrodes, les résultats signifient que si la concentration de ces cations dans un échantillon était environ 1000 fois supérieure à celle des ions Fe (III), le capteur proposé détecte sélectivement les ions fer. La forte sélectivité de l'électrode à membrane pour les ions de fer par rapport aux autres cations usés provient très probablement de la tendance forte et sélective des molécules transporteuses pour les ions fer. Comme l'étude de conductométrie a montré que le  $K_f$  de TTA avec des ions de fer est plus que les autres cations mono, di et trivalent ( $K_f$ :  $5,24 \times 10^5$ ).

En conclusion on peut dire que l'électrode modifiée par le ((tris (3- (thiophenyl) propyl) amine (TTA)) semble être parfaitement adaptée pour la détection de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ .

On a constaté que les capteurs résultants produisaient une gamme de réponse linéaire de cinq ordres de grandeur avec une pente de  $19,8 \pm 0,3$  mV décennie<sup>-1</sup> avec une limite de détection de  $8,3 \times 10^{-9}$  à  $9 \text{ mol L}^{-1}$ . Le capteur pourrait Être utilisé dans le pH de 2.4-4.3 et le temps de réponse du capteur était inférieur à 10 s, en plus de son très bonne sélectivité de Fe (III) sur de nombreux ions de transition et d'ions lourds mono-, di- et trivalents ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). La durée de vie de l'électrode s'est trouvée au moins 10 semaines. L'électrode a été évaluée et appliqué avec succès à la détermination du fer dans échantillons d'eaux usées et eaux usées avec une bonne précision (Dans certains

mélanges cationiques, détection dans la rivière et les eaux usées) [101].

### 2.3.3. Le protocole de fabrication a base de N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>,N<sup>5</sup>-tris(2-(2,3-dihydroxy benzylamin o)-ethyl)cyclohexane-1,3,5-tricarboxamide(CYCOENCAT,L)

Le protocole de fabrication des membranes a base de N<sup>1</sup>,N<sup>3</sup>,N<sup>5</sup>-tris(2-(2,3-dihydroxybenzylamino)-ethyl)cyclohexane-1,3,5-tricarboxamide(CYCOENCAT,L)mis au point à partir des travaux effectués par Rati Kanta Bera et al sur les capteurs.

Les réponses de capteur tel que la sensibilité et la sélectivité sont dépendent soit de la nature d'ionophore utilisé, la composition de membrane et les propriétés du plastifiant utilisé.

Les résultats de ce travaux concernant aux premier lieux la connaissance des meilleurs proportions de composition de membrane a partir de changement a la fois soit les quantités, soit les plastifiant ou bien les deux aux même temps , il se trouve que la meilleure proportion celle qui contient 4%de ligand(CYCOENCAT, L), 33% de pvc, 63% de o-NPOE qui donne des meilleures performances une grande sensibilité 28(mV/decade), faible limite de détection  $8.0 \times 10^{-5}$ , large zone linéaire de  $1.0 \times 10^{-5}$ - $1.0 \times 10^{-1}$ . Les activités des ions du métal étaient basées sur le coefficient d'activité ( $\gamma$ ). Ils ont été calculés à partir de la forme modifiée des approximations Debye-Hückel qui s'applique à tout ion:

$$\log \gamma = -0.511 Z^2 \left[ \frac{\mu^{1/2}}{(1 + 1.5 \mu^{1/2})} - \mu \right] \quad (2.1)$$

Où, Z et  $\mu$  représentent la valence et la force ionique respectivement.

Ainsi, la composition optimisée de membrane : ionophore, PVC, o-NPOE 4: 33: 63 a été choisi pour toutes les études ultérieures. La reproductibilité de cette électrode a été évaluée en préparant cinq électrodes avec la composition et la réponse de ces électrodes par rapport aux ions de FER a été mesurée. La moyenne de ces pentes, les limites de détection et les plages dynamiques linéaires de ces cinq électrodes étaient de  $28 \pm 0,3$  mV / décennie,  $8 (\pm 0,2) \times 10^{-6}$  M, et  $1 (\pm 0,4) \times 10^{-6}$  à  $1 (\pm 0,2) \times 10^{-5}$  M respectivement.

La performance de l'électrode a été étudiée sur une gamme de pH de 1,2-10,0 en utilisant deux concentrations différentes de Fe<sup>3+</sup> +  $1,0 \times 10^{-3}$  et  $1,0 \times 10^{-4}$  M. Le pH désiré du test tel que le potentiel reste constant sur la plage de pH de 3,0 à 7,0, qui peut être utilisé comme plage de pH de fonctionnement de ce capteur.

L'utilité du système de capteurs a également été étudiée en milieu partiel non aqueux qui représente des meilleures performances avec même proportion soit de méthanol-eau, éthanol-eau et mélanges acétone-eau est 10 :90 et une eau naturelle (Nil) dont une grande sensibilité de 28 (mv/decade) et large zone linéaire  $1.0 \times 10^{-5}$  to  $1.0 \times 10^{-1}$ . Il étudié aussi le coefficient de sélectivité des ions de FER par rapport à l'étude des interférences pour le comportement de sélectivité est évidemment l'une des caractéristiques les plus importantes d'une électrode d'ion sélective. Pour vérifier la sélectivité de l'électrode à membrane proposée, leur réponse potentielle a été réalisée en présence de diverses interférences des ions étrangers tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  tel que les ions de potassium représente une grande sélectivités(-1.5) par rapport aux autres interfèrent. Ce coefficient de sélectivité est déterminée par la méthode d'interférence ionique (FIM) a partir d'une concentration fixe de l'ion interférant ( $1,0 \times 10^{-2}$  M) et la variation des quantités d'ion primaire ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Les valeurs EMF sont tracées en fonction de l'inverse de logarithme de l'ion primaire ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Ces concentrations d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  (l'inverse de logarithme de  $\text{Fe}^{3+}$ ) correspondant à l'intersection de la zone linéaire précédente pour calculer  $K_{\text{Fe}^{3+},M}^{\text{Pot}}$  en appliquant l'équation de Nikolsky-Eisenmann

$$K_{\text{Fe}^{3+},M}^{\text{Pot}} = a_A/a_B(Z_A/Z_B)$$

Où,  $a_A$  et  $a_B$  sont l'activité de l'ion primaire (A) et l'activité de l'ion interférant (B) respectivement;  $Z_A$  et  $Z_B$  sont les charges respectifs de (A) et (B). Les valeurs des coefficients sont de l'ordre de  $10^{-2}$  ou moins surtout les ions métalliques divalents examinés, qui indiquent que Le fonctionnement du capteur est sélectif aux  $\text{Fe}^{3+}$  n'était pas interféré par d'autres ions métalliques même à une concentration plus élevée. L'utilité pratique de capteur proposé pour déterminer le point final dans le titrage potentiométrique de la solution  $\text{Fe}^{3+}$  avec EDTA. Une solution de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $10^{-3}$ M) a été titré par EDTA ( $1,0 \times 10^{-2}$ M) a près l'ajustement du pH à 5,0 et on trace courbe de titrage résultante. D'après cette courbes le volume d'EDTA 4.9ml est le volume nécessaire pour la formation de complexe d'ion de fer avec l'EDTA [102].

## 2.3.4. Etude bibliographique sur les différentes ionophores avec leurs réponses

Tableaux 2.2 Etude bibliographique sur les différentes ionophores avec leurs réponses depuis 2011 jusqu'à 2016.

N°.	Electrode modifier par	Sensibilité (mV/decade)	LOD	Zone linéaire	Réf
1	S-methyl N-(methylcarbamoyloxy) Thioacetimidate.	21.2 ± 0.2	-	1.0×10 <sup>-1</sup> -9.1×10 <sup>-6</sup>	[103]
2	3-(2-diethylamino-ethylimino)-1,3 dihydro-indol-2-one.	26 ± 1	5.5×10 <sup>-7</sup>	5.0×10 <sup>-2</sup> -2.0×10 <sup>-6</sup>	[104]
3	2-[(thiophen-2-yl)methyleneamino] isoindoline1,3-Dione.	20.1 ± 0.3	5.0×10 <sup>-7</sup>	1.0×10 <sup>-2</sup> -1.0×10 <sup>-6</sup>	[105]
4	N,N'bis(2,6diisopropylphey)l-1,4-diaza-1,3-butadiene).	19.9 ± 0.3	4.5×10 <sup>-7</sup>	1.0×10 <sup>-2</sup> -1.0×10 <sup>-6</sup>	[106]
5	(2-Hydroxymethyl-15-crown-5)	—	1.2×10 <sup>-6</sup>	1.0×10 <sup>-2</sup> -8.0×10 <sup>-6</sup>	[107]
6	2-methyl-6-(4 methylenecyclohex-2-en-1-yl) hept-2-en-4-one	18.5 ± 0.9	4.3×10 <sup>-7</sup>	1.0×10 <sup>-2</sup> -4.3×10 <sup>-7</sup>	[108]
7	9-ethylacenaphtho[1,2-b]quinoxaline	19.5 ± 0.3	9.6×10 <sup>-8</sup>	5.0×10 <sup>-2</sup> -2.3×10 <sup>-7</sup>	[109]
8	(E)-N'-((2-hydroxynaphthalen-3-yl)methylene)benzohydrazide	19.9 ± 0.3	1.0×10 <sup>-9</sup>	1.0×10 <sup>-2</sup> - 5.0×10 <sup>-9</sup>	[100]

## 2.4. Conclusion

Dans ce chapitre on a présentes une généralité sur le fer, les sources, les caractéristique et leur effet sur la sante .On a vue aussi quelques ionophores qui détectent les ions de fer avec différentes méthodes d'analyse. Suivant le littérateur, on peut dire que l'ionophore joue un rôle très important a cause de leur sélectivités aux polluant mais on peut dire aussi que la composition de membrane, leur proportion la nature de produit aussi un impact sur les performances de capteurs.



# CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

---

L'intérêt porté aux capteurs électrochimiques ne cesse de croître, stimulé par leurs nombreuses applications. Grâce à leur rapidité, leur simplicité, leurs petites dimensions et leur faible coût par rapport aux techniques "lourdes" d'analyse de l'eau, les capteurs électrochimiques ont pris rapidement une place importante pour le développement industriel.

Les travaux présentés dans cette mémoire sont consacrés au développement des capteurs électrochimiques pour des applications environnementales.

L'utilisation des nanoparticules pour le développement des capteurs électrochimiques pour la détection des polluants métalliques a suscité un intérêt croissant. Cette approche permet d'augmenter la surface de contact avec le milieu environnemental et de minimiser le problème de diffusion et donner des meilleures performances en raison de leur petite taille, les nanoparticules fonctionnalisées permettant d'augmenter la sensibilité et d'abaisser le seuil de détection.

En effet, l'immobilisation des membranes polymériques sur l'électrode en platine se faisait

Les travaux, réalisés au Laboratoire LCIP, présentés dans ce mémoire sont consacrés au : développement d'une électrode de platine modifiée par l'immersion dans une solution de nanoparticules, on fonctionnalise l'électrode par un dépôt de membrane polymérique à base de 18-couronne-6 manuellement à la micropipette (dépôt manuel) destiné à la détection ionique, et sa caractérisation par la méthode électrochimique en commençant par la chronoampérométrie et on passera la voltammétrie cyclique qui donne une courbe de calibration donne les meilleures performances par rapport aux interférents.

La voltammétrie cyclique dans un intervalle de potentiel  $[-0.6 \text{ V}, 0.6 \text{ V}]$  et la vitesse de balayage de  $0,1 \text{ V/s}$ . Nous avons obtenu les résultats suivants :

Une zone linéaire située entre  $C = 10^{-13} \text{ M}$  et  $C = 10^{-7} \text{ M}$ , une limite de détection de  $10^{-13} \text{ M}$  et une sensibilité de l'ordre de  $-0.001 \text{ V/décade}$  dans une solution tampon à pH 2,2 et une solution ferreuse.

## Références Bibliographiques

- [1] Gammoudi Ibtissem, "Thèse de Doctorat ;Biocapteur à base de bacteries pour le contrôle environnemental ", 2012,p29,30.
- [2] J. Philippe JASMIN , "Thèse de doctorat, Elaboration de capteurs nanostructures pour la détection de polluants métalliques à l'état de trace" ,2015,page 15.
- [3] Fenglian Fu, Qi Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, Journal of Environmental Management; 2011 p 92.
- [4] Maria-Cristina Radulescu et al, Determination of Silver(I) by Differential Pulse Voltammetry Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Synthesized N-(2-Aminoethyl)-4,4'-Bipyridine, Sensors; 2010, p10.
- [5] Vinod K. Gupta et al, Electrochemical Analysis of Some Toxic Metals by Ion-Selective Electrodes, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2011,p282-313
- [6] JAFFREZIC N., S.E., MARTELET C., COSNIER S., LABBE P., PIJOLAT C., Les Capteurs Chimimiques, 1998.
- [7] George. Ash et collaborateurs, "les capteurs en instrumentation industrielle", BORDAS, Paris 1987, ISBN S2-04-016948-2.
- [8] Piere Marc "thèse présentée pour obtenir le grade de docteur de l'université montpellierii élaboration et caractérisation de membranes chalcogénures ion sensibles", le 9 juin 2006 p75.
- [9] Maxeville ,matiere commande : automatique partie/ chapitre : les capteurs Page 4.
- [10] <http://dspace.univ-tlemcen.dz>, capteur passif et actif.
- [11] L.C.Clark and C.Lyons, "Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular Surgery, Annals of New York Academy of Sciences", (1962), p29.
- [12] A. Hulanicki, S. Geab, et F. Ingman, "Chemical Sensors Definitions and Classification. Pure and Applied Chemistry (IUPAC)", 1991, p 63,
- [13] Vessereau A. Essais interlaboratoires pour l'estimation de la fidélité des méthodes d'essais. Revue de statistique Appliquée (1974), p 22, 5-48.
- [14] M. Debliqy, Capteurs Chimiques. Techniques de l'Ingénieur, 2010, r420.
- [15] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, et M. V. B. Zanoni, "Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry",Journal of the Brazilian Chemical Society", 2003,p 2, 14, 159-173.
- [16] BenAli, M., et al., Materials Science and Engineering, 1998: p. C6: p.53-58.
- [17] Ali, M.B., et al., Sensitive cyclodextrin-polysiloxane gel membrane on EIS structure and ISFET for heavy metal ion detection. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, p. 233-237.
- [18] Levitchev, S.S, et al, Photocurable carbonate-selective membranes for chemical sensors containing lipophilic additives. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997,p. 397-401.
- [19] Morf, W.E., The principles of ion-selective electrodes and membranes transport. New york: Elsevier scientific publishing company, 1981.
- [20] Koryta, J., Theory and applications of ion-selective electrodes: Part 5. Analytica Chimica Acta, 1984, p. 1.
- [21] Fabry, P., et al, Nasicon, an ionic conductor for solid-state Na<sup>+</sup>-selective electrode Sensors and Actuators,1988. 15(1): p. 33.
- [22] Mourzina, Y.G., et al, Copper, cadmium and thallium thin film sensors based on chalcogenide glasses. Analytica Chimica Acta, 2001, p. 103-110.
- [23] Schoning, M.J., et al., Thin film sensors on the basis of chalcogenide glass materials prepared by pulsed laser deposition technique. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000,p. 254-259.
- [24] Mourzina, Y., et al., A new thin-film Pb microsensor based on chalcogenide glasses. Sensors and Actuators chemical, 2000. 71(1-2): p 13-18.
- [25] Cali, C., Capteurs chimiques à base de verres chalcogénures destinés à la détection des ions cuivre et sulfures. Etude des mécanisme à l'interface et mesures "in situ" dans les eaux naturelles. Thèse Université Montpellier, 2002.
- [26] PAC, 1992, 64, 143 (Glossary for chemists of terms used in biotechnology (IUPAC Recommendations 1992)) ,p148.
- [27] C. Tran-Minh (1991). Les biocapteurs. Principes, construction et applications Masson Paris.
- [28] Lebreton, M. Un biocapteur colorimétrique biomimétique pour l'étude de phénomènes membranaires. Daguesh, No. 532004, p 6-7.
- [29] B. Xie, K. Ramanathan And B. Danielsson, "Mini/micro thermal biosensors and other related devices for biochemical/clinical analysis and monitoring". Trends in Analytical Chemistry, Vol 19,2000, p340-349.
- [30] Humenyuk.I. « Developpement des microcapteurs chimiques chemFETS pour l'analyse de l'eau ».Thèse de l'institut national des sciences appliquées de Toulouse,2005.

- [31] Basudam Adhikari, Sarmishtha Majumdar, Polymers in sensor applications, Prog. Polym. Sci 29, 2004, p 699.
- [32] J.í. Janata, Conductometric Sensors, in Principles of Chemical Sensors. 2009, Springer US p 241-266.
- [33] M. Ben Ali, R. Kalfat, H. Sfihi, J.M. Chovelon, H. Ben Ouada, et N. Jaffrezic-Renault, Sensitive cyclodextrin-polysiloxane gel membrane on EIS structure and ISFET for heavy metal ion detection. Sensors and Actuators B, 2000, p 62, 233–237.
- [34] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, et M. V. B. Zanoni, Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2003, p 159-173.
- [35] J.í. Janata, Conductometric Sensors, in Principles of Chemical Sensors. 2009, Springer US. p.241-266.
- [36] M. Debliquy, Capteurs Chimiques. Techniques de l'Ingénieur, 2010, r420.]
- [38] F. Bedioui, Voltampérométrie sur électrodes solide. Techniques de l'Ingénieur, 1999, p2125.
- [39] M.O. Riansares, Détermination d'éléments traces dans l'environnement. Techniques de l'Ingénieur, 2006, P 3855.
- [40] S.Borgmann, A.Schulte, S. Neugebauer and W. Schuhmann: "Advances in Electrochemical Science and Engineering", Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH, 2011.
- [41] Fethi BEDIQUI, Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation ,p 126
- [42] H. Sluyters.J.H « On the Impedance of Galvanic Cells ». Rec. Trav. Chim.1960, p1092–1100.
- [43] Din-Stirbu.E.L. « Comportement des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage ». Thèse de doctorat université Lyon. 2005.
- [44] Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H., Bard A.J. Marcel Dekker, New York. (1989).
- [45] Sabatini E., Rubinstein I. J. phys. Chem. 1987 ,p 91.
- [46] Gabrielli C., Keddam M., Portail N., Rousseau P., Takenouti H., Vivier V. J. Phys. Chem, 2006.
- [47] Baril G., Galicia G., Deslouis C., Pébère N., Tribollet B., Vivier V. J. Electrochem. Soc. 154 2007, p 108-113.
- [48] STEPHANE GASTAUD. Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002, N° d'ordre : 02ISAL009.
- [49] Bard A. J., Faulkner L.R. John Wiley and Sons, New York .2001, p 94-98.
- [50] Southampton Electrochemistry Group. John Wiley and Sons, New York 1985,p 178-229.
- [51] (Er-Kang et Meng-Xia, 1982; Fogg et al. 1981; Matsunaga et al., 1986) Er-Kang W., Meng-Xia W. , 1982. Differential pulse voltammetric determination of trace silicon at a glassy carbon electrode. Analytica Chimica Acta. P 144, 147-153.
- [52] Bard A., J Faulkner L. R. Masson, Paris 1983.
- [53] Tremillon B. Masson Tome 2, Paris 1993.
- [54] Torbiero.B. « Developpement de microcapteurs electrochimiques pour l'analyse en phase liquide ». Thèse de doctorat université de Toulouse,2006.
- [55] H.Girault, Hubert. Electrochimie Physique et analytique. s.l: Presses polytechnique et Univers itaires ramandes, 2001.
- [56] Krulic, Denise. Techniques électroanalytiques à potentiel imposé. s.l: UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, Parie, 2005.
- [57] Assessment of Lead and Cadmium in Canned Foods by Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry. Ghanjaouia, Mohammed El Amine, Srijia, Mohammed et Mama, El Rhazi. 9, s.l: Analytical Letters, 2009, Pages 1294 - 1309, Vol. 42.
- [58] DETERMINATION DES METAUX LOURDS PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE. Imane ADRAOUI, Aziz AMINE. 03, s.l: LES TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE, 2007.
- [59] M.B. Gholivand, F. Ahmadi, E. Rafiee, Electroanalysis ,2006, p 1620.
- [60] Zazoua A. A new/HRP/catalase biosensor based on microconductometric transduction for nitrite determination. Materials Science and Engineering 1919-1922 (2009).
- [61] WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, 4th edn., Geneva, World Health Organization, Switzerland (2011).
- [62] UE, Directive du Conseil du 3 novembre 1998 relative a la qualite des eaux destinees a la consommation humaine. Conseil europeen (1998).
- [63] **J. Robertson, Materials Science and Engineering R-Reports 37, 129 (2002).**
- [64] Salah HABI, Thèse de Doctorat : Etude de la Métallo-résistance et de l'Halo-tolérance des Entérobactéries Isolées des Eaux de Surface de la Région de Sétif, p5.
- [65] Y. Yi, Z. Yang, S. Zhang, Environmental Pollution (2011),159.
- [66] Boyd, B.W. Iron ore.Dans:AnnuairedesminérauxduCanada 1983-84. Aperçu et perspectives. Direction des ressources minérales, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa ,1985.
- [67] Hem,J.D.Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous systems.Geol.Soc.Am.Spec.Pap,1972,P140-170.

- [68] Bell, A.V. Base metal mine waste management in Canada. Dans : Minerals and the environment. Institute of Mining and Metallurgy, Londres, R.-U,1975.
- [69] James, S.C. Metals in municipal landfill leachate and their health effects. *Am. J. Public Health*, 1977, p 67 - 429.
- [70] Conseil de la qualité de l'eau des grands lacs. Fourth annual report, 1976, p45.
- [71] Sullivan, R.J. Air pollution aspects of iron and its compounds. Contract prepared by Litton. Department of Health, Education and Welfare. Contract No. 22-68-25. National Technical Information Service, publ. no 188088 , 1969.
- [72] Coughtrey PJ et Thorne MC Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems: a critical review of data. AA Balkema, Rotterdam, 1983.
- [73] Méranger, J.C. et Smith, D.C. The heavy metal content of a typical Canadian diet. *Can. J. Public Health*, 1972, p 63 – 53.
- [74] Gormican, A. Inorganic elements in foods used in hospital menus *J. Am. Diet Assoc.*, 1976, p56-223.
- [75] Watt, B.K et Merrill, A.L. Composition of foods raw processed, prepared. Revised Agriculture Handbook 8, U.S. Department of Agriculture, 1963.
- [76] Zoeteman, B.C.J et Brinckman, F.J.S. Intake of minerals by man.
- [77] Underwood EJ Trace elements in human and animal nutrition. 4<sup>th</sup> edition, Academic Press, New York, 1977.
- [78] Institute of Medicine. Food and Nutrition Board. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium and Zinc. Washington, DC: National Academy Press, 2001.
- [79] P.R. Dallman, *Annu. Rev. Nutr.* 1986 ,p 13-40.
- [80] T.H. Bothwell, R.W. Charlton, J.D. Cook, C.A. Finch, St. Louis: Oxford: Blackwell Scientific, 1979.
- [81] N.C. Andrews, *N. Engl. J. Med.* 341 ,1999- 1986-1995.
- [82] J.D. Haas, T. Brownlie, *J. Nutr.* 2001, p 691-6.
- [83] P. Bhaskaram, *Br. J. Nutr.* 85 (2001) S75-80.
- [84] J.V. Corbett, *Am. J. Matern. Child. Nurs.* 20 (1995) 234.
- [85] N.N. Greenwood, A.E. Haw, *Chemistry of the Elements*, Pergamum Press, Oxford, 1984, p. 1243.
- [86] A.F. Oliverra, J.A. Nobrega, O. Fatibello-Filho, *Talanta*, 1995p 505–510.
- [87] J.M.T. Carneiro, A.C.B. Dias, E.A.G. Zagatto, R.S. Honorato, *Anal. Chim. Acta*, 455 (2002) 327–333.
- [88] A. Safavi, H. Abdollahi, M.R. Hormozi-Nezhad, *Talanta*, 56 (2002) 699–704.
- [89] B. Nagabhushana, G. Chandrappa, B. Nagappa, N. Nagaraj, *Anal. Bioanal. Chem.* 2002 p 299–303.
- [90] J. Zolgharnein, H. Abdollahi, D. Jaefarifar, G.H. Azimi, *Talanta*, 2002 p 1067–1073.
- [91] R.C.C. Costa, A.N. Araujo, *Anal. Chim. Acta*, 2001, p227–233.
- [92] Santé et Bien-être social Canada Apports nutritionnels recommandés pour les Canadiens, Committee for Revision of the Canadian Dietary Standard, Ottawa, 1983.
- [93] These doctorat, Composition of foods raw processed, prepared. Revised Agriculture Handbook Department of Agriculture 1963.
- [94] Hoppo, H.C. Ecology of disease in relation to environmental trace elements-particularly iron. *Geol. Soc. Am. Spec.*, 1972, p 340.
- [95] Jacobs, A. Iron, overload-clinical pathologic aspects. *Semin. Haematol.*, 1977, p14 : 89.
- [96] Stein, M, Blayney, D. Feit. T. Geogen, T.G. Micik, S et Nyhan, W.L. Acute iron poisoning in children. *West. J. Med.*, 1976, p125-289.
- [97] Steinhardt-Bour, N.J. Soullier, B.A et Zemel, M.B. Effect of level and from of phosphorus and level of calcium intake on Zinc, iron and copper bioavailability in man. *Nutr.* 1984, p4-371.
- [98] National Academy of sciences. Recommended dietary allowances 9<sup>e</sup> edition. National Academy Press, Washington, DC. 1980.
- [99] Nuclides 2000 (1999). An electronic chart of the nuclides. Institute for Transuranium Elements, Joint research center, European commission.
- [100] Abdollah Yari, Marzieh Bagheri et Mahdieh Ghazizadeh, A Novel Iron(III) Potentiometric Sensor Based on (E)-N'-((2-hydroxynaphthalen-3-yl)methylene)benzohydrazide , *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 7 July 2016, pages: 1-12.
- [101] 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.
- [102] Rati Kanta Bera, Suban K Sahoo, Minati Baral and B. K. Kanung, A Novel Iron(III) Selective Membrane Electrode Containing a Tripodal Polycatacholamine as Sensor, 2011.

- [103] V. K. Gupta, B. Sethi, N. Upadhyay, S. Kumar, R. Singh and L. P. Singh, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 650.
- [104] I. Sheikshoaie, T. Shamspur, A. Mostafavi and S. Y. Ebrahimipur, *Bull. Chem. Soc. Ethiopia*, 26 (2012) 65.
- [105] H. A. Zamani and F. Faridbod, *J. Anal. Chem.*, 69 (2014) 1073.
- [106] H. Wang, Z. Yan, S. Zhang, X. Wen and Y. Kang, *Desalin. Water Treat.*, (2015) 1.
- [107] O. Isildak and O. Durgun, *Int. J. Engin. Appl. Sci.*, 2 (2015) 1.
- [108] T. A. Ali, G. G. Mohamed and A. H. Farag, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 564.
- [109] F. Mizani, M. R. Ganjali, F. Faridbod and S. Esmailnia, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 10473.
- [110] [www.cordis.lu/nmp/home.html](http://www.cordis.lu/nmp/home.html).
- [111] Aitken RJ, Creely KS, Tran CL, 2004. Nanoparticles: an occupational hygiene review. Sudbury, Suffolk, Grande-Bretagne. HSE, 100p. Page d'accueil visionnée le 2/11/2004.
- [112] A. Chen et S. Chatterjee, *Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications*. Chemical Society Reviews, 2013, 42, 5425-5438.
- [113] W. E. Van der Linden et J. W. Dieker, *Glassy carbon as electrode material in electro- analytical chemistry*. *Analytica Chimica Acta*, 1980, p 1–24,119.
- [114] Z. peilin, Z. Jianzhong, Y. Shenzhong, Z. Xikang, et Z. Gouxiong, *Electrochemical characterisation of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes*. *Journal of Analytical Chemistry*, 1995, p 171-173.
- [115] D. Dragoe, N. Spătaru, R. Kawasaki, A. Manivannan, T. Spătaru, D. A. Tryk, et A. Fujishima, *Detection of trace levels of Pb<sup>2+</sup> in tap water at boron-doped diamond electrodes with anodic stripping voltammetry*. *Electrochimica Acta*, 2006, p51,2437–2441.
- [116] Juttner et D. Becker, *Characterization of boron-doped diamond electrodes by electrochemical impedance spectroscopy*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, p27-32-37.
- [117] C. Babyak et R. B. Smart, *Electrochemical Detection of Trace Concentrations of Cadmium and Lead with a Boron-Doped Diamond Electrode: Effect of KCl and KNO<sub>3</sub> Electrolytes, Interferences and Measurement in River Water*. *Electroanalysis*, 2004, p16, 175–182.
- [118] C.E. Banks; M.E. Hyde, P. Tomcik, R. Jacobs, et R.G. Compton; *Cadmium detection via boron-doped diamond electrodes: surfactant inhibited*.
- [119] A. Bahrami, A. Besharati-Seidani, A. Abbaspour, et M. Shamsipur, *A highly selective voltammetric sensor for sub-nanomolar detection of lead ions using a carbon paste electrode impregnated with novel ion imprinted polymeric nanobeads*. *Electrochimica Acta*, 2014, p 118.
- [120] K.Q. Nguyen et S.K. Lunsford, *Square wave anodic stripping voltammetric analysis of lead and cadmium utilizing titanium dioxide/zirconium dioxide carbon paste composite electrode*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, p711.
- [121] K.C. Honeychurch, D.M. Hawkins, J.P. Hart, et D.C. Cowell, *Voltammetric behaviour and trace determination of copper at a mercury-free screen-printed carbon electrode*. *Talanta*, 2002, p 565–574.
- [122] O. Chailapakul, S. Korsrisakul, W. Siangproh, et K. Grudpan, *Fast and simultaneous detection of heavy metals using a simple and reliable microchip-electrochemistry route: An alternative approach to food analysis*. *Talanta*, 2008, p 683–689.
- [123] H. S. Choi et H.D. Kim, *Development of a Portable Heavy Metal Ion Analyzer Using Disposable Screen-Printed Electrodes*. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2009, 30, (8), 1881-1883.
- [124] O. Krystofova, L. Trnkova, V. Adam, J. Zehnalek, J. Hubalek, P. Babula, et R. Kizek, *Electrochemical Microsensors for the Detection of Cadmium(II) and Lead(II) Ions in Plants*. *Sensors*, 2010, 10, 5308-5328.
- [125] K. Christidis, P. Robertson, K. Gow, et P. Pollard, *Voltammetric in situ measurements of heavy metals in soil using a portable electrochemical instrument*. *Measurement*, 2007, 40, 960–967.
- [126] O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino, G. Piscionieri, et E. Mentasti, *Determination of Mercury by Anodic Stripping Voltammetry with a Gold Nanoparticle-Modified Glassy Carbon Electrode*. *Electroanalysis*, 2008, 20, (1), 75-83.
- [127] K. Z. Brainina, L. G. Galperin, E. V. Vikulova, N. Y. Stozhko, A. M. Murzakaev, O. R. Timoshenkova, et Y. A. Kotov, *Gold nanoparticles electrooxidation: comparison of theory and experiment*. *Journal of solid state electrochemistry* 2011, 15, (5), 1049-1056.
- [128] R.A.S. Couto, J.L.F.C. Lima, et M.B. Quinaz, *Recent developments, characteristics and potential applications of screen-printed electrodes in pharmaceutical and biological analysis*. *Talanta*, 2015.
- [129] L. Asturias-Arribas, M. A. Alonso-Lomillo, O. Dominguez-Renedo, et M. J. Arcos-Martinez, *Electrochemical determination of cocaine using screen printed cytochrome P450 2B4 based biosensors*. *Talanta*, 2013, 105, 131–134.
- [130] K. C. Honeychurch, J. P. Hart, et D. C. Cowell, *Voltammetric Behavior and Trace Determination of Lead at*

a Mercury-Free Screen-Printed Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 2000, 12, (3).

[131] K. C. Honeychurch, J. P. Hart, et D.C. Cowell, Voltammetric studies of lead at a 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified screen-printed carbon electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 431, 89–99.

[132] K. C. Honeychurch, J. P. Hart, D. C. Cowell, et D. W. M. Arrigan, Voltammetric studies of lead at calixarene modified screen-printed carbon electrodes and its trace determination in water by stripping voltammetry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, 77, (3), 642–652.

[133] K. C. Honeychurch, J. P. Hart, D. C. Cowell, et D. W. M. Arrigan, Voltammetric Behavior and Trace Determination of Cadmium at a Calixarene Modified Screen-Printed Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 2002, 14, (3), 177–185.

[134] G. Aragay, J. Pons, et A. Merkoçi, Recent Trends in Macro-, Micro-, and Nanomaterial-Based Tools and Strategies for Heavy-Metal Detection. *Chemical Reviews*, 2011, 111, 3433–3458.

[135] C. Pérez-Ràfols, N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, et M. Esteban, Mercury Films on Commercial Carbon Screen-Printed Devices for the Analysis of Heavy Metal Ions: a Critical Evaluation. *Electroanalysis*, 2015, 27, (6), 1345–1349.

[136] J. Wang, J. Lu, S. B. Hocevar, et P. A. M. Farias, Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. *Analytical Chemistry*, 2000, 72, (14), 3218–3222.

[137] L. Cao, J. Jia, et Z. Wang, Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta*, 2008, 53, (5), 2177–2182.

[138] K. C. Armstrong, C. E. Tatum, R. N. Dansby-Sparks, J. Q. Chambers, et Z.-L. Xue, Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. *Talanta*, 2010, p 675–680.

[139] S. B. Hocevar, B. Ogorevc, J. Wang, et B. Pihlar, A Study on Operational Parameters for Advanced Use of Bismuth Film Electrode in Anodic Stripping Voltammetry. *Electroanalysis*, 2002, 14, (24), 1707–1712.

[140] M. Á. Granado Rico, M. Olivares-Marín, et E. Pinilla Gil, Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II). *Talanta*, 2009, p 631–635.

[141] B. Feier, D. Floner, C. Cristea, R. Sandulescu, et F. Geneste, Development of a novel flow sensor for copper trace analysis by electrochemical reduction of 4-methoxybenzene diazonium salt. *Electrochemistry Communications*, 2013, p 13–15.

[142] S. Betelu, C. Vautrin-UI, et A. Chaussé, Novel 4-carboxyphenyl-grafted screen-printed electrode for trace Cu(II) determination. *Electrochemistry Communications*, 2009, p11, 383–386.

[143] S. Bouden, N. Bellakhal, A. Chaussé, et C. Vautrin-UI, Performances of carbon-based screen-printed electrodes modified by diazonium salts with various carboxylic functions for trace metal sensors. *Electrochemistry Communications*, 2014, 41, 68–71.

[144] S. Betelu, C. Vautrin-UI, J. Ly, et A. Chausse, Screen-printed electrografted electrode for trace uranium analysis. *Talanta*, 2009, p80, 372–376.

[145] S. Bouden, A. Chausse, et C. Vautrin-UI, Trace Lead Analysis based on carbon screen-printed- electrodes *Talanta*, 2013, 106, 414–421.

[146] M. Wang, F. Wang, Y. Wang, W. Zhang, et X. Chen, Polydiacetylene-based sensor for highly sensitive and selective Pb<sup>2+</sup> detection. *Dyes and Pigments*, 2015, p120, 307–313.

[147] G. Kerric, E. J. Parra, G. A. Crespo, F. Xavier Rius, et P. Blondeau, Nanostructured assemblies for ion-sensors: functionalization of multi-wall carbon nanotubes with benzo-18-crown-6 for Pb<sup>2+</sup> determination. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, p 22, 16611–16617.

[148] S. Anandhakumar et J. Mathiyarasu, Detection of lead(II) using an glassy carbon electrode modified with Nafion, carbon nanotubes and benzo-18-crown-6. *Microchimica Acta*, 2013, p180, 1065–1071.

[149] R. Nasraoui, D. Floner, C. Paul-Roth, et F. Geneste, Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, p 9–14.

[150] R. Nasraoui, D. Floner, et F. Geneste, Improvement in performance of a flow electrochemical sensor by using carbamoyl-arms polyazamacrocyclic for the preconcentration of lead ions onto the electrode. *Electrochemistry Communications*, 2010, p12, 98–100.

[151] B. Feier, I. Fizesan, C. Mériadec, S. Ababou Girard, C. Cristea, R. Sandulescu, et F. Geneste, Influence of the electrografting method on the performances of a flow electrochemical sensor using modified electrodes for trace analysis of copper (II). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, p744, 1–7.

[152] S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, S. Brandes, M. Meyer, F. Denat, B. Lebeau, et A. Walcarius, Factors Affecting Copper(II) Binding to Multiarmed Cyclam-Grafted Mesoporous Silica in Aqueous Solution. *Langmuir*, 2009, p 25, 9804–9813.

- [153] S. Goubert-Renaudin, M. Etienne, Y. Rousselin, F. Denat, B. Lebeau, et A. Walcarius, Cyclam-Functionalized Silica-Modified Electrodes for Selective Determination of Cu(II). *Electroanalysis*, 2009, p 21,280–289.
- [154] A. Becker, H. Tobias, Z. Porat, et D. Mandler, Detection of uranium(VI) in aqueous solution by a calix[6]arene modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, p 621.
- [155] L. Shi, W. Song, Y. Li, D. Li, K. N. Swanick, Z. Ding, et Y. T. Longa, A multi-channel sensor based on 8-hydroxyquinoline ferrocenoate for probing Hg(II) ion. *Talanta*, 2011, 84, 900–904.
- [156] C. Parat, S. Betelu, L. Authier, et M. Potin-Gautier, Determination of labile trace metals with screen-printed electrode modified by a crown-ether based membrane. *Analytica Chimica Acta*, 2006, p573-574.
- [157] J.L. Anderson, E.F. Bowden, et P.G. Pickup, *Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application*. Analytical Chemistry, 1996, p 379-444.
- [158] Z. M. Wang, H. W. Guo, E. Liu, G. C. Yang, et N.W. Khun, Bismuth/Polyaniline/Glassy Carbon Electrodes Prepared with Different Protocols for Stripping Voltammetric Determination of Trace Cd and Pb in Solutions Having Surfactants. *Electroanalysis*, 2009, p 209–215.
- [159] M. Aminur Rahman, M.-S. Won, et Y.-B. Shim, Characterization of an EDTA Bonded Conducting Polymer Modified Electrode: Its Application for the Simultaneous Determination of Heavy Metal Ions. *Analytical Chemistry*, 2003, p 75, 1123-1129.
- [160] M.A. Rahman, D.S. Park, M.-S. Won, S.-M. Park, et Y.-B. Shim, Selective Electrochemical Analysis of Various Metal Ions at an EDTA Bonded Conducting Polymer Modified Electrode. *Electroanalysis*, 2004, p16, 1366-1370.
- [161] M. Heitzmann, C. Bucher, J.-C. Moutet, E. Pereira, B.L. Rivas, G. Royal, et E. Saint-Aman, Complexation of poly(pyrrole-EDTA like) film modified electrodes: Application to metal cations electroanalysis. *Electrochimica Acta*, 2007, p52,3082-3087.
- [162] D.M.T. O'Riordan et G.G. Wallace, Poly(pyrrole-N-carbodithioate) electrode for electroanalysis. *Analytical Chemistry*, 1986, 58, (1), 128-131.
- [163] J.-C. Moutet et A. Zouaoui, Poly[(3-pyrrol-1-ylpropyl)malonic acid]: synthesis, ion-exchange properties and complexation of copper cations. *Electrochimica Acta*, 2001, 46, (26–27), 4035- 4041.
- [164] M. Heitzmann, L. Basuez, F. Brovelli, C. Bucher, D. Limosin, E. Pereira, B.L. Rivas, G. Royal, E. Saint-Aman, et J.-C. Moutet, Voltammetric Sensing of Trace Metals at a Poly(pyrrole-malonic acid) Film Modified Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 2005, p17, 21.
- [165] D. Belanger et J. Pinson, Electrografting: a powerful method for surface modification. *Chemical Society Reviews*, 2011, p40.
- [166] V. Somerset, E. Iwuoha, et L. Hernandez, Stripping Voltammetric Measurement of Trace Metal Ions at Screen-printed Carbon and Carbon Paste Electrodes. *Procedia Chemistry*, 2009, p1, 1279–1282.
- [167] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, et J.M. Saveant, Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, p 114,5883-5884.
- [168] C. Bourdillon, M. Delamar, C. Demaille, R. Hitmi, J. Moiroux, et J. Pinson, Immobilization of glucose oxidase on a carbon surface derivatized by electrochemical reduction of diazonium salts *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, p336, 113-123.
- [169] J. K. Kariuki et M. T. McDermott, Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts. *Langmuir*, 2001, p17, 5947-5951.
- [170] J.A. Harnisch, A.D. Pris, et M.D. Porter, Attachment of Gold Nanoparticles to Glassy Carbon Electrodes via a Mercaptobenzene Film. *Journal of the American Chemistry Society*, 2001, 123, 5829-5830.
- [171] A.J. Downard, Electrochemically Assisted Covalent Modification of Carbon Electrodes. *Electroanalysis*, 2000, p1085-1096.
- [172] P. A. Brooksby et A. J. Downard, Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Langmuir*, 2004, 20, 5038-5045.
- [173] A. J. Downard, Potential-Dependence of Self-Limited Films Formed by Reduction of Aryldiazonium Salts at Glassy Carbon Electrodes. *Langmuir*, 2000, p 16, 9680-9682.
- [174] J. Gooding, Advances in Interfacial Design for Electrochemical Biosensors and Sensors: Aryl Diazonium Salts for Modifying Carbon and Metal Electrodes. *Electroanalysis*, 2008, 20, (6), 573 – 582.
- [175] F. Anariba, S.H. DuVall, et R. L. McCreery, Mono- and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy “Scratching”. *Analytical Chemistry*, 2003, p 75, 3837-3844.
- [176] J. K. Kariuki et M. T. McDermott, Nucleation and Growth of Functionalized Aryl Films on Graphite Electrodes. *Langmuir*, 1999, p15, 6534-6540.
- [177] J. Pinson et F. Podvorica, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by

reduction of diazonium salts. *Chemical Society Reviews*, 2005, p 34, 429–439.

[178] R. Polsky, J.C. Harper, D.R. Wheeler, S.M. Dirk, D.C. Arango, et S.M. Brozik, Electrically addressable diazonium-functionalized antibodies for multianalyte electrochemical sensor applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, p 23, 757-764.

[179] J.C. Harper, A Multifunctional Thin Film Au Electrode Surface Formed by Consecutive Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts. *Langmuir*, 2009, p25, 3282-3288.

[180] C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson, et F. I. Podvorica, Spontaneous Grafting of Iron Surfaces by Reduction of Aryldiazonium Salts in Acidic or Neutral Aqueous Solution. Application to the Protection of Iron against Corrosion. *Chemistry of Materials*, 2005, p 17, 3968-3975.

[181] A. Adenier, N. Barré, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, et C. Vautrin-UL, Study of the spontaneous formation of organic layers on carbon and metal surfaces from diazonium salts. *Surface Science*, 2006, p 600, 4801–4812.

[182] A. Mesnage, X. Lefevre, P. Jegou, G. Deniau, et S. Palaci, Spontaneous Grafting of Diazonium Salts: Chemical Mechanism on Metallic Surfaces. *Langmuir*, 2012, p 28, 11767–11778.

[183] V. Mévellec, S. Roussel, L. Tessier, J. Chancolon, M. Mayne-L'Hermite, G. Deniau, P. Viel, et S. Palacin, Grafting Polymers on Surfaces: A New Powerful and Versatile Diazonium Salt-Based One-Step Process in Aqueous Media. *Chemistry of Materials*, 2007, p 19, 6323–6330.

[184] P. Viel, X.T. Le, V. Huc, J. Bar, A. Benedetto, A.L. Goff, A. Filoramo, D. Alamarguy, S. Noel, L. Baraton, et S. Palacin, Covalent grafting onto self-adhesive surfaces based on aryldiazonium salt seed layers. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, p18, 5913–5920.

[185] C. Galli, Radical reactions of arenediazonium ions: An easy entry into the chemistry of the aryl radical. *Chemical Reviews*, 1988, p88,765–792.

[186] S. Q. Lud, M. Steenackers, R. Jordan, P. Bruno, D. M. Gruen, P. Feulner, J. A. Garrido, et M. Stutzmann, Chemical Grafting of Biphenyl Self-Assembled Monolayers on Ultrananocrystalline Diamond. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, p 128,16884-16891.

[187] Y. Zhou et J. Zhi, Development of an amperometric biosensor based on covalent immobilization of tyrosinase on a boron-doped diamond electrode. *Electrochemistry Communications*, 2006, p 8, 1811–1816.

[188] A. Chaussé, M.M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica, et C. Vautrin-UL, The Electrochemical Reduction of Diazonium Salts on Iron Electrodes. The Formation of Covalently Bonded Organic Layers and Their Effect on Corrosion. *Chemistry of Materials*, 2002, p14, 392- 400.

[189] M.C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, et C. Vautrin-UL, Organic Layers Bonded to Industrial, Coinage, and Noble Metals through Electrochemical Reduction of Aryldiazonium Salts. *Chemistry of Materials*, 2003, p 15, 3450- 3462.

[190] C.H. de Villeneuve, J. Pinson, M.C. Bernard, et P. Allongue, Electrochemical Formation of Close-Packed Phenyl Layers on Si(111). *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, p 101, 2415-2420.

[191] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès, et M.C. Bernard, Phenyl layers on H–Si(111) by electrochemical reduction of diazonium salts: monolayer versus multilayer formation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, p 550–551, 161-174.

[192] M.P. Stewart, F. Maya, D.V. Kosynkin, S.M. Dirk, J.J. Stapleton, C.L. McGuinness, D.L. Allara, et J.M. Tour, Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, p126, 370-378.

[193] M. Li, H. Gou, I. Al-Ogaidi, et N. Wu, Nanostructured Sensors for Detection of Heavy Metals: A Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2013, p1,13-723.

[194] C. Welch et R. Compton, The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, p 384, 601-619.

[195] M. Oyama, Recent Nanoarchitectures in Metal Nanoparticle-modified Electrodes for Electroanalysis. *Analytical Sciences*, 2010, p 12.

[196] A. Walcarius, Mesoporous Materials-Based Electrochemical Sensors. *Electroanalysis*, 2015, p 27, 1303–1340.

[197] M. Etienne, J. Bessiere, et A. Walcarius, Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001, p 76, 531–538.

[198] A. Walcarius, S. Sayen, C. Gérardin, F. Hamdoune, et L. Rodehüser, Dipeptide-functionalized mesoporous silica spheres. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, p 234, 145–151.

[199] P. Van Der Voort, C. Vercaemst, D. Schaubroeck, et F. Verpoort, Ordered mesoporous materials at the beginning of the third millennium: new strategies to create hybrid and non- siliceous variants. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, p 10, 347-360.

[200] A. Walcarius, C. Despas, P. Trens, M.J. Hudson, et J. Bessière, Voltammetric in situ investigation of an MCM-41-modified carbon paste electrode—a new sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, 453, (1–2), 249-252.

- [201] A. Walcarius, C. Despas, et J. Bessiere, Selective monitoring of Cu(II) species using a silica modified carbon paste electrode. *Analytica Chimica Acta*, 1999, p 385,79-89.
- [202] W. Yantasee, G.E. Fryxell, et Y. Lin, Voltammetric analysis of europium at screen-printed electrodes modified with salicylamide self-assembled on mesoporous silica. *Analyst*, 2006, p 131,1342-1346.
- [203] W. Yantasee, L. A. Deibler, G. E. Fryxell, Charles Timchalk, et Y. Lin, Screen-printed electrodes modified with functionalized mesoporous silica for voltammetric analysis of toxic metal ions. *Electrochemistry Communications*, 2005, p7, 1170-1176.
- [204] A. Sánchez, S. Morante-Zarcelero, D. Pérez-Quintanilla, I. Sierra, et I.I del Hierro, Development of screen-printed carbon electrodes modified with functionalized mesoporous silica nanoparticles: Application to voltammetric stripping determination of Pb(II) in non pretreated natural waters. *Electrochimica Acta*, 2010, p 55, 6983–6990.
- [205] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, et A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 2004, p 306, 666-669.
- [206] J. Liu, Z. Liu, C. J. Barrow, et W. Yang, Molecularly engineered graphene surfaces for sensing applications: A review. *Analytica Chimica Acta*, 2015, p 859, 1–19. 128. J-M. Jian , Y-Y. Liu, Y-L. Zhang, X-S. Guo, et Q. Cai, Fast and Sensitive Detection of Pb<sup>2+</sup> in Foods Using Disposable Screen-Printed Electrode Modified by Reduced Graphene Oxide. *Sensors*, 2013, p 13, 13063-13075.
- [207] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, p 354,56-58.
- [208] S. Iijima et T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 1993, p 363, 603-605.
- [209] Q. Zhao, Z. Gan, et Q. Zhuang, Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. *Electroanalysis*, 2002, p 14,1609-1613.
- [210] P.J. Britto, K.S.V. Santhanam, et P.M. Ajayan, Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1996, p 41,121-125.
- [211] M. Ricaud, D. Lafon, et F. Roos, Les nanotubes de carbone : quels risques, quelle prévention? INRS, Hygiène et sécurité du travail, 2008.
- [212] M. Sano, A. Kamino, J. Okamura, et S. Shinkai, Self-Organization of PEO-graft-Single-Walled Carbon Nanotubes in Solutions and Langmuir–Blodgett Films. *Langmuir*, 2001, p17,5125- 5128.
- [213] J.J. Gooding, R. Wibowo, Liu, W. Yang, D. Losic, S. Orbons, F.J. Mearns, J.G. Shapter, et D.B. Hibbert, Protein Electrochemistry Using Aligned Carbon Nanotube Arrays. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, p 125.
- [214] J. Wang, M. Li, Z. Shi, N. Li, et Z. Gu, Electrocatalytic oxidation of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, 2001, p 47, 651-657.
- [215] J. Wang, M. Li, Z. Shi, N. Li, et Z. Gu, Direct Electrochemistry of Cytochrome c at a Glassy Carbon Electrode Modified with Single-Wall Carbon Nanotubes. *Analytical Chemistry*, 2002, p74.
- [216] J. Justin Gooding, Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing. *Electrochimica Acta*, 2005, p 50 .
- [217] I. Willner, B. Willner, et R. Tel-Vered, Electroanalytical Applications of Metallic Nanoparticles and Supramolecular Nanostructures. *Electroanalysis*, 2011, p13-28.
- [218] Ostiguy C, Lapointe G, Ménard L, Cloutier Y, Trottier M, Boutin M, Antoun M, Normand C, 2006. Les effets à la santé reliés aux nanoparticules. Rapport IRSSST sous presse, janvier 2006, Montréal.
- [219] Q. H. Tran, V. Q. Nguyen, et A.-T. Le, Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Advances in natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2013, p 4, 1-20.
- [220] W. Song, H. Li, H. Liu, Z. Wu, W. Qiang, et D. Xu, Fabrication of streptavidin functionalized silver nanoparticle decorated graphene and its application in disposable electrochemical sensor for immunoglobulin E. *Electrochemistry Communications*, 2013, 31, 16–19.
- [221] J. Zhu, K. Kim, Z. Liu, H. Feng, et S. Hou, Electroless Deposition of silver Nanoparticles on Graphene Oxide Surface and Its Applications for the Detection of Hydrogen Peroxide. *Electroanalysis*, 2014, p 26, 2513-2519.
- [222] O.D. Renedo et M.J. Arcos Martinez, A novel method for the anodic stripping voltammetry determination of Sb(III) using silver nanoparticle-modified screen-printed electrodes. *Electrochemistry Communications*, 2007, p 9, 820-826.
- [223] Bouzidi Badreddine, these doctorat, Depot par electrodeposition et caracterisation de materiaux destines a la fabrication de cellules photovoltaïques a base de couches minces, universite Ferhat Abbas, sétif.
- [224] Bouaoud Moufida, these doctorat, tenue a la corrosion en milieu acide d'un depot de zn sn sur acier inoxydable. sétif.
- [225] A.L. Crumbliss, S.C. Perine, J. Stonchuerner, K.R. Tubergen, J. Zahao, R.W. Henkens, J.P. O'Daly, Colloidal Gold As a Biocompatible Immobilization Matrix Suitable for the fabrication of Enzyme

Electrodes by electrodeposition, *Biotechnol. Bioeng.* 40(1992)483.

[226] C.M. Niemeyer Nanoparticles, proteins, and nucleic acids: biotechnology meets materials science. *Angew Chem Int Ed*; 40(2001)4128.

[227] C.P. Poole, F.J. Owens. *Introduction to Nanotechnology*. Hoboken: Wiley-Interscience. 2002.

[228] R.F. Lane, A.T. Hubbard. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. *J. Phys. Chem.* 1973p 1401- 1410.

[229] J. Lédion, P. Leroy, J.P. Labbé, Détermination de caractère d'une eau par essai d'entartrage accélérée. *TSM-L'eau* 80 (7-8): (1985) 323-328

[230] R. W. Wood, On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum, *Phil. Mag.* 1902, p396.

[231] J. Topham, *Traditional Crafts of Saudi Arabia*, Stacey International, London, 1981.

[232] J.G. Ayenimo, A. M. Yusuf, A. S. Adekunle, O. W. Makinde, Heavy Metal Exposure from Personal Care Products, *Bull Environ Contam Toxicol*, 2010, p8–14. [233] A. Niazi, S. Sharifi, E. Amjadi, Least-squares support

vector machines for simultaneous voltammetric determination of lead and tin: A comparison between LS-SVM and PLS in voltammetric data, *J. Electroanal Chem*, 2008, p86-92.

[234] H. P. Mhaske, V. V. Vaidya, S. Shailajan, G. Singh, K. M. Dalvi, Determination of some heavy metals from medicinal plants, *Pueraria tuberosa*, by atomic adsorption spectrometry technique. *Nat. Environ. Poll. Technol*, 2006, p389, 39.

[235] u Chen and M T Rodgers, *Journal of the American Chemical Society*, 134(4), 2012, p2313-2324 .

## ملخص

تم تطوير استراتيجية جديدة من اجل اعداد لاقط نوعي لشوارد الحديد الثلاثي عن طريق إلكتروموضع لنانوجزيئات الفضة على القطب البلاتين عن طريق تحليله بالكروماتوغرافيا الكهروكيميائية.

تطبيق غشاء جديد بوليميري على أساس إيثر 18-كراون-6، لتحديد أيون الحديد. يوضح القطب ميل نيرنستيان ممتاز  $-0.0031$  اومبر/العقدة على مدى مجموعة نقاط خطية واسعة من التركيز من  $10^{-13}$  إلى  $10^{-7}$  مول مع حد الكشف يساوي  $10^{-13}$  مول مع زمن استجابة يقدر ب : 120 ثانية.

**كلمات مفتاحية:** 18-كروون-6، حديد(III)، لاقط، نانوجزيئات الفضة، غشاء بوليمر

## Résumé

A nouvelle stratégie pour la fabrication d'un capteur sélective aux  $Fe^{3+}$  par le développement d'une méthode d'électrodéposition des nanoparticules d'argent sur un électrode de platine caractérisée par la chronoampérométrie.

L'application de nouvelle membrane polymérique a base de 18-courrone-6 pour la détermination de  $Fe^{3+}$ .

L'électrode illustre une excellente pente de Nernstian de  $0.0031\text{mV} / \text{décade}$  sur une large gamme linéaire de concentration de  $10^{-13}$  à  $10^{-7}$  avec une limite de détection de  $10^{-13}\text{M}$  de  $Fe^{3+}$  en solution. Le temps de réponse est 120s.

**Mots clés :** 18-courrone-6 ; FER(III) ; AgNanoparticule ; Membrane de PVC

## Abstract

A novel strategy to fabricate  $Fe^{3+}$  sensor was developed by electrodepositing Agnanoparticles (NPs) on a platinum electrode modified. The result of electrochemical is suived by chronoampérométrie.

Here, we report the design and application of a new PVC membrane electrode, based on 18-crown-6, for determination of iron (III) ion. The electrode illustrates an excellent Nernstian slope of  $-0.0031 \text{ A} / \text{decade}$  over a wide linear range of concentration from  $10^{-13}$  to  $10^{-7} \text{ M}$  with a detection limit of  $10^{-13}\text{M}$  of  $Fe^{3+}$  in solution. The response time of 120 s.

**Keywords:** 18-Crown-6; Iron(III); sensor; Ag Naoprticl;PVC membrane