

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE LAGHROUR ABBAS-KHENCHELA-
FACULTE DE SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
Département de sciences de la matière



جامعة لغرور عباس خنشلة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم: علوم المادة

Spécialité : Chimie et physique de la matière condensée

Thèse

Présentée et soutenue par

Araar Hala

Pour obtenir le grade de Docteur LMD de l'Université de Laghrour Abbas Khenchela

Thème

**Synthèse de nouveaux ionophores et
conception et caractérisation d'un capteur
électrochimique sélectif pour la détection des
Nitrates dans les eaux**

Soutenue devant la commission d'examen composée de :

Prof.	Boumaaza Charif	U. Khenchela	Président
Prof.	Benounis Messaoud	U. Khenchela	Directeur
Prof.	Chikhi Mustepha	U. Constantine	Examineur
Prof.	Zougar Saida	U. Annaba	Examineur
Dr.	Benlecheb Tahar	U. Khenchela	Examineur
Dr.	Hezil Naouel	U. Khenchela	Examineur

AMA TRES CHERE MERE

Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. J'espère ne jamais te décevoir, ni trahir ta confiance et tes sacrifices. Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.

A MON TRES CHER PERE

De tous les pères, tu es le meilleur. Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par tes qualités humaines, ta persévérance et perfectionnisme. En témoignage de brut d'années de sacrifices, de sollicitudes, d'encouragement et de prières. Pourriez vous trouver dans ce travail le fruit de toutes vos peines et tous de vos efforts. En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour. Puisse Dieu vous préserver et vous procurer santé et bonheur.

A MON EPOUSE

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon amour et mon attachement à toi. Depuis que je t'ai connu, tu n'as cessé de me soutenir et de m'épauler. Tu me voulais toujours la meilleure. Ton amour ne m'a procuré que confiance et stabilité. Puisse le bon dieu nous procure santé et longue vie.

A Mes adorables filles JANA TOLINE et CIDRA

A MES FRERES YACINE ET NADJIB

Je ne saurais traduire sur du papier l'affection que j'ai pour Vous, je n'oublierai jamais ces merveilleux moments passés ensemble Intelligents que vous êtes, j'implore Allah de vous réserver un avenir meilleur.

A MA BELLE SŒUR SARA

Une personne comme on ne peut trouver nulle part ailleurs, Puisse Allah te protéger et garder. Je te souhaite tout le bonheur du monde.

Remerciements

Je tiens à vous remercier infiniment "ALLAH "

Ce travail de thèse a été réalisé principalement au sein de Laboratoire des Capteur, Instrumentations et Procédés (**LCIP**) de l'Université de Khenchela, Algérie sous la direction de Monsieur **BENOUNIS Messaoud**, Professeur à la Faculté de science et technologie de l'université de Khenchela, en collaboration avec les laboratoires suivants:

- Laboratoire de Structure, Propriétés et Interactions Intermoléculaires LASPI2A.sous la direction de Madame **DIREM AMANI** Docteur à la Faculté de science et technologie de l'université de Khenchela,
- Laboratoire de Physique et Chimie des Interfaces, Faculté des Sciences de Monastir, Tunisie sous la direction de Monsieur **BERHOUMI Houcine**, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Monastir.

Je tiens, tout d'abord, à remercier très sincèrement le Professeur **BENOUNIS Messaoud**, directeur de thèse, de m'avoir accueilli dans son groupe, pour la liberté qu'il m'a laissée pour réaliser ce travail, pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués ainsi que pour sa gentillesse.

Je présente mes remerciements les plus sincères au Docteur **DIREM AMANI**. Je voudrai exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **BOUMAAZA CHERIF**, professeur à l'Université d'e Khenchela, pour avoir accepté la présidence de ce jury.

Monsieur **CHIKHI Mustapha**, professeur à l'Université de Canstantine, Madame **ZOUGAR SAIDADOCTEUR** à l'Université d'ANNABA, Monsieur **BENLACHHAB TAHAR**, Docteur à l'Université de Khenchela et Melle **Hezil NAOUAL**, Docteur à l'université de Khenchela qui m'ont fait le grand plaisir d'accepter de juger ce travail et d'être des examinateurs.

Je remercie vivement Monsieur **Barhoumi houcine** de m'avoir accueilli durant deux mois de stage au sein de leur équipe et de m'avoir permis de travailler dans de bonnes conditions. Je tiens aussi à remercier infiniment Melle **CHadia**, pour ses conseils, son suivie, son professionnalisme et la bonne humeur dont elle a fait preuve à mon égard durant ce stage.

Je tiens à remercier tous mes amis pour leurs encouragements.

Enfin, mes remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	XI
<i>Chapitre 01</i>	<i>1</i>
PROBLEMATIQUE - GENERALITES	1
1.1. Introduction.....	1
1.2. Chimie du nitrate.....	2
1.2.1. Sources d'exposition :.....	2
1.2.2. Mécanismes de pollution de nitrate dans l'eau	3
1.2.3. Conséquences.....	4
1.2.4. Méthodes de détection des nitrates :.....	6
1.3. Les capteurs électrochimiques	7
1.3.1. Généralités	7
1.3.2. Types de Capteurs électrochimiques :	7
1.3.3. Règles de conception d'un capteur électrochimique :	10
1.4. Détection des anions.....	16
1.4.1. Complexation d'anions.....	16
1.5. Récepteurs synthétiques pour nitrates	18
1.6. Applications des capteurs anioniques de nitrate.....	19
1.6.1. Capteur à Ionophore à base d'amide :	19
1.6.2. Capteur a ionophore à base de complexe métallique :	20
1.7. Conclusion.....	24
<i>Chapitre 02</i>	<i>32</i>
EXPERIMENTATION ET TECHNIQUES UTILISEES	32
2.1. Introduction	32
2.2. DISPOSITIF EXPERIMENTALES :	32
2.2.1. Cellule à trois électrodes :.....	32
2.3.2. Électrode auxiliaire	36
2.3.3. Electrode de travail :.....	37
2.4.1. Voltampérométrie cyclique (VC)	39
2.4.2. Expressions mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge....	43
2.4.3. Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes	44
2.4.4. Facteurs influençant la vitesse dela réaction électrochimique.....	46
2.4.5. Application de la voltampérométrie cyclique dans le domaine de capteur chimique.....	47

2.5. Voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV).....	48
2.5.1. Application de la voltampérométrie différentielle à onde carrée	51
2.6. Méthode de caractérisation des produits composant la membrane sélective.....	51
2.6.1. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)	51
2.6.2. Diffraction des Rayons X.....	52
2.6.3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible (UV-vis).....	53
2.7. Conclusion.....	55

Chapitre 03..... 62

L'ELABORATION ET L'EFFICACITE D'UN NOUVEAU CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE BASE SUR UNE ELECTRODE DE CARBONE VITREUX (CV) MODIFIEE POUR LA DETECTION DES NITRATES DANS L'EAU		62
3.1. Introduction.....		62
3.2. Experimentales.....		63
3.2.1. Appareillages		63
3.3. Méthodes et conditions expérimentales		65
3.3.1. Nettoyage de L'électrodes de carbone vitreux.....		65
3.3.2. Elaboration du capteur électrochimique pour la détection des Nitrates dans l'eau.....		65
3.4. Résultats et discussion :		67
3.4.1. Caractérisation de l'ionophore :		67
3.4.2. Caractérisation de la surface par la Voltamétrie Cyclique.....		71
3.5. Optimisation des résultats expérimentaux :		72
3.5.1. L'effet du pH.....		72
3.5.2. Effet du plastifiant.....		74
3.5.3. La sensibilité et la limite de détection du capteur		77
3.5.4. Comparaison avec d'autre capteur de la littérature.....		78
3.5.5. Etude des interférents		79
3.6.1. Préparation des solutions.....		81
3.6.2. Mode opératoire		81
3.6.3. Dosage dans l'échantillon.....		82
3.6.4. Application du capteur (H ₂ mela)ClCuCl ₅ -CV à l'analyse réelle		83
CONCLUSION GENERALE.....		88
ANNEXE		89

Liste des figures

Figure 1-1 : Formes de résonance de l'ion nitrate.....	2
Figure 1-2 : Mécanisme de la pollution de l'eau par les nitrates [4]	4
Figure 1-3 : Principe d'un capteur. [12]	7
Figure 1-4: Représentation schématique d'un montage potentiométrique présentant une membrane sélective [18].	9
Figure 1-5: La structure représentatif de l'ionophore (6,8,15,17-tetraméthyl-7H,16H,5,9,14,18-tetraazidobenzo[b,i]-cyclotetra-decanato-(-2)-K4-N,N0,N00,N000) Ni(II) . [60].....	22
Figure 1-6: la structure de l'ionophore- nickel(II) complex -. [64].	23
Figure 2-1 . Configuration typique d'une cellule à trois électrodes.	33
Figure 2-2 Schéma représentatif de deux types d'électrode de référence.....	36
Figure 2-3 : Cellule électrochimique à trois électrodes.....	40
Figure 2-4 : Programmation en tension utilisée en voltampérométrie cyclique pour obtenir le voltampérogramme de la figure 2-3 [13].	42
Figure 2-5: Voltampérogramme cyclique d'une solution 6.0 mM en $K_3Fe(CN)_6$ et 1.0M en KNO_3 [13].....	43
Figure 2-6 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique générale [21].....	47
Figure 2-7 : Variation de potentiel en fonction du temps d'un voltammogramme à onde carrée [31].	49
Figure 2-8 : Voltammogramme à onde carrée pour un système réversible, I_c , I_f et ΔI représentent respectivement, le courant aller (A), le courant retour(B) et le rapport entre les deux courants I_c , I_f (C) [32].	50
Figure 2-9 : Dispositif de l'infrarouge.....	52
Figure 3-1: Montage expérimental potentiostatique à trois électrodes.....	64
Figure 3-2 : Représentation structurale de l'ionophore –melaminium chloride pentachlorocuprate-utilisé dans la membrane.	66
Figure 3-3 : Le spectre FT-IR de l'ionophore $(H_2mela)ClCuCl_5$	69
Figure 3-4: Voltampérogrammes cycliques des électrodes de: (a) CV nue, $(H_2mela)ClCuCl_5$ -GC CV(capteur), Dans une solution de 5 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ /0,1 M KCl , vitesse de 50 mVs^{-1}	72
Figure 3-5 :Optimization du pH pour le capteur $(H_2mela)_2CuCl_5$ -GC.....	73
Figure 3-6: Courbe SWV de la sensibilité de capteur $((H_2mela)ClCuCl_5$ -GC) aux ions NO_3^- de concentrations variées entre $0,999.10^{-11}$ – $1,09126.10^{-4}$ dans le tampon acide acétate/ acide acétique.....	75
Figure 3-7 : Courbe SWV de la sensibilité de capteur $((H_2mela)ClCuCl_5$ -GC) aux ions NO_3^- de concentrations variées entre $0,999.10^{-11}$ – $1,09126.10^{-4}$ dans le tampon acide acétate/ acide acétique.....	76
Figure 3-8: Courbe SWV de la sensibilité de capteur $((H_2mela)ClCuCl_5$ -GC) aux ions NO_3^- de concentrations variées entre $0,999.10^{-11}$ – $1,09126.10^{-4}$ dans le tampon acide acétate/ acide acétique.....	77
Figure 3-9: Courbe SWV de la sensibilité de capteur $((H_2mela)ClCuCl_5$ -GC) aux ions NO_3^- de concentrations variées entre $0,999.10^{-11}$ – $1,09126.10^{-4}$ dans le tampon acide acétate/ acide acétique.....	78

Figure 3-10 : Reponses du capteur (H2mela)ClCuCl5-GC pour NO₃⁻, vers Cl⁻, SO₄²⁻ et H₂PO₄⁻ dans une solution de sodium acetate/acetic acid à pH = 4. 80

Figure 3-11 : Le mode opératoire pour le dosage des nitrates par la méthode spectroscopique..... 83

Figure3-12 :Graphique de l'absorbance moyenne de l'étalon (nitrate de potassium) en fonction de sa concentration à 1,2,3,4 et 5 mg / L de nitrate. 83

Liste des tableaux

Tableau 3-1 : Attribution des bandes d'absorption FT-IR pour l'ionophore (H ₂ mela)ClCuCl ₅	69
Tableau 3-2 :Crystal et données expérimentales.....	70
Tableau 3-3 : la limite de détection (LOD) et la gamme linéaire de capteur (H ₂ mela)ClCuCl ₅ -GC avec différents plastifiants.....	77
Tableau 3-4 :la Limite de détection (LOD) et la gamme linéaire de capteur (H ₂ mela)ClCuCl ₅ -GC comparé avec les valeurs de la littérature.....	79
Tableau 3-5: application de capteur (H ₂ mela)ClCuCl ₅ -GC pour la détection des ions NO ₃ ⁻ dans des échantillons réels.....	84

Listes des abréviations

Ag/ AgCl	Electrode d'argent / chlorure d'argent.
(C₃H₈N₆)²⁺[CuCl₅]⁻	Melaminium chloride penta chlorpurate
. Cl	
Cv	Voltametrie cyclique
DBP	Le dibutyl phtalate
DRX	Diffractions des rayons X
E	Le potentiel.
ECV	Electrode de Carbone Vitreux
FTIR	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
LASPI2A	Structure, Propriétés et Interactions Intermoléculaires
LCIP	Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés
LOD	Limite De Détection
LPCI	Laboratoire de Physique et Chimie des Interfaces
NPOE	L'ortho-nitrophenyl octyl éther
PBS	Tampon de Phosphate
PNR	Projet National de Recherche
PT	Platine
PVC	Chlorure de polyvinyle
R²	Coefficient de corrélation
S	Sensibilité
SCE	Electrode au Calomel Saturé
SWV	Voltampérométrie à Onde Carrée
DOS	Diocetyl sbécate
Tf	La température de fusion
Tg	La température de transition vitreuse

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de capteurs chimiques est actuellement l'un des domaines les plus actifs de la recherche analytique. Les capteurs sont des petits appareils qui intègrent un élément de reconnaissance avec un transducteur de signal. De tels dispositifs peuvent être utilisés pour la mesure directe de l'analyte dans la matrice d'échantillon. Il existe une variété de combinaisons d'éléments de reconnaissance et de transducteurs de signal [1]. Récemment, l'utilité des capteurs chimiques dans l'industrie a augmenté en raison de la croissance rapide des préoccupations environnementales. Par exemple, les nitrates, les phosphates et les métaux lourds constituent des polluants fréquents des eaux superficielles et souterraines [2-4].

La détection électrochimique (voltampérométrie) avec des électrodes sélectives d'ions (ISE) peut être considérée comme une méthode d'analyse avantageuse. Par conséquent, des efforts considérables ont été consacrés à la construction d'électrodes sélectives d'ions (ISE) qui fonctionnent sur la base du principe de reconnaissance chimique en raison de leur capacité à traduire la chimie de nouveaux systèmes de liaison de substrat en outils pouvant être appliqués à la reconnaissance sélective. De diverses espèces cibles en présence d'analytes interférents. Les éléments de reconnaissance qui peuvent être utilisés dans la sélection de supports appropriés pour la construction de l'ISE devraient avoir une taille appropriée et une interaction métal-ligand spécifique [5]. Le développement de nouveaux capteurs chimiques est étroitement lié à la synthèse de nouveaux matériaux tels que les polymères conjugués et les ionophores [6].

Les récepteurs anioniques ou ionophores sont un domaine important de recherche croissante en chimie supramoléculaire [7]. Ces molécules ont récemment suscité beaucoup d'intérêt car elles rendent la détection de nouveaux analytes accessible, permettant un contrôle instrumental complet sur les caractéristiques de détection et introduisant de nouveaux principes de détection [8,9]. La plupart des récepteurs d'anions préparés sur la base du principe de la liaison hydrogène, des

interactions hydrophobes, électrostatiques et anion – π sont en cours de développement pour la coordination anionique [10-15]. Les groupes les plus utilisés pour la liaison anionique par des liaisons hydrogène sont l'amide, le thioamide fonctions urée, thiourée et amine [7,16].

Sur le plan environnemental, les anions nitrate constituent une grande partie des polluants actuels qui provoquent «l'eutrophisation» des rivières, conduisant à des proliférations d'algues et devenant un problème grave [17].

Des efforts considérables ont été consacrés à la détection du NO_3^- , en particulier dans l'eau en raison de sa toxicité élevée, de sa large utilisation et de sa propagation dans l'environnement. Plusieurs électrodes sélectives en nitrates basées sur des échangeurs d'anions, telles que les sels d'ammonium quaternaire [18-20], les sels de phosphonium [21,22] et les ligands organiques métallisés [23,24] ont été rapportées.

Les sels organiques-inorganiques à base de cations mélaminiques pourraient être considérés comme des récepteurs potentiels d'anions. En outre, les formes protonées et non protonées de cette molécule représentent de bons éléments de base pour la construction d'architectures supramoléculaires [25,26], en raison de la présence de sites de liaison hydrogène et de la formation de diverses formes protonées qui peuvent agir comme accepteurs de liaison hydrogène [27]. La mélamine a également été utilisée pour construire des architectures supramoléculaires avec des anions phosphate [28], sulfate [29] et carboxylate [30].

Dans cette perspective, cette thèse est consacrée au développement d'un capteur électrochimique à base d'un nouveau ionophore synthétisé. Dans le cadre d'un projet de recherche (PNR)[31], un capteur sélectif basé sur une membrane modifiée a été développé et mis en application pour la détection de nitrate dans l'eau. Dans le cadre de la coopération avec le Laboratoire de Structure, Propriétés et Interactions Intermoléculaires LASPI2A de l'université de Khenchela, l'ionophore melaminium chloride pentachlorocuprate(II) a été synthétisé et caractérisé. Le premier chapitre présente des généralités sur les nitrates ainsi que les capteurs électrochimiques.

Dans ce chapitre, nous présentons aussi les différentes difficultés et les facteurs influençant la détection des anions.

Enfin, nous achèverons avec quelques exemples des récepteurs synthétisés et leur application pour le développement des capteurs sélectifs au nitrate.

Le deuxième chapitre dans une première partie, a présenté l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant l'étude et la caractérisation de capteur développé au cours de cette thèse. la présentation du principe physique des différentes techniques expérimentales utilisées pour le développement du capteur étudié dans le cadre de cette thèse : les techniques électrochimiques la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à onde carré (SWV). Dans une deuxième partie Nous présentons également les techniques d'analyse chimique utilisées telle que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX) afin de permettre l'obtention d'informations souvent complémentaires nécessaires pour l'interprétation des résultats obtenus par les techniques de caractérisation électrochimique. D'autre part, nous présentons la technique optique de spectroscopie UV visible utilisée pour le dosage de nitrate.

Le troisième chapitre est consacré à présenter les conditions expérimentales, le mode opératoire, et la conception du capteur chimique dans une première partie. Dans une deuxième partie, nous présentons l'influence des interférents dans le milieu de mesure, la sensibilité, la sélectivité et la limite de détection. Des tests réels ont été réalisés avec une grande sensibilité.

Nous finirons ce manuscrit par une conclusion générale reprenant les démarches et les résultats obtenus.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] Zhang X, Ju H, Wang J (Eds.) (2011). Electrochemical sensors, biosensors and their biomedical applications. Academic Press.
- [2] Reinhoudt, David N (1992) *Sens Actuators* 6:179.
- [3] Chah S, Yi J, Zare R (2004) *Sens Actuators* 99:216.
- [4] Chen Q, Chen CF (2005) *Tetrahedron Lett* 46:165.
- [5] Davnert S , Florido A , Bricker J , Dawnelway W, Bachas L G , Valiente M(1993) *Electroanalysis* 5:839.
- [6] Harsaanyi G (2000) *Sens Rev* 20:98.
- [7] Beer PD, Gale PA (2001) *Angew Chem* 40: 486.
- [8] Bakker E, Telting-Diaz M (2002) *Anal Chem* 74:2781.
- [9] Bakker E, Buhrmann P , Pretsch E (2004) *Talanta* 3:63.
- [10] Bianchi A, Bowman-James K, García-España E (1997) *Supramolecular Chemistry of Anions*, Eds. Wiley-VCH: New York.
- [11] Sessler JL, Gale PA, Cho WS (2006) *Org Lett* 8 :1953.
- [12] Kang SO, Begum RA, Bowman-James K(2006) *Angew Chem Int Ed* 45:7882.
- [13] Gale PA (2006) *Acc Chem Res* 36:465.
- [14] Beer PD, Gale P A (2001) *Angew Chem. Int Ed* 40:486.
- [15] Gamez P, Mooibroek TJ, Teat SJ, Reedijk J(007) *Acc Chem. Res* 40 :435.
- [16] Lambert TN, Smith BD (2003) *Coord Ch Rev* 240:129.
- [17] Jagessar RC (2008) *Nat Sci* 6:1545.
- [18] Schmidtchen FP, Berger M (1997) *Chem Rev* 97:1609.
- [19] Högg G, Lutze O, Cammann K (1996) *Anal Chim Acta* 335:103.
- [20] Zuther F, Cammann K (1994) *Sens Actuators B* 19:356.
- [21] Zhen R, Smith SJ, Miller AJ (1992) *J Exp Bot* 43:63.
- [22] Rocheleau MJ, Purdy WC (1992) *Analyst* 117:177.
- [23] Mitrakas MG, Alexiades CA, Keramidas VZ (1991) *Analyst* 116:361.
- [24] Lapa RAS, Lima JLFC, Barrado E, Vela H (1997) *Int J Environ Anal Chem* 66:71.
- [25] Whitesides GM, Simanek EE, Mathias JP, Seto CT, Chin DN, Mammen M, Gordon DM (1995) *Acc Chem Res* 28:37.
- [26] Simanek EE, Zerkowski JA, Seto CT, Whitesides GM (1994) *J Am Chem Soc* 116:4316.
- [27] Weng DF, Wang BW, Wang ZM, GAO S (2011) *Cryst Eng Comm* 13:4683.
- [28] Brodski V, Peschar R, Schenk H, Brinkmann A, van Eck ERH, Kentgens APM, Coussens B, Braam A (2004) *J Phys Chem B* 108 :15069.
- [29] Heine A, Gloe K, Doert T, Gloekz (2008) *Z Among Allgchem* 634:452.
- [30] Zhang XL, Chen XM (2005) *Cryst Grow Design* 5:617.
-

[31] Messaoud Benounis, Elaboration de nouveaux capteurs appliqués au contrôle et l'analyse des métaux lourds dans l'eau, Projet PNR, CRSTRA (2011) code :4/u40/4264.

Chapitre 01

PROBLEMATIQUE - GENERALITES

1.1. Introduction

La teneur en nitrates des eaux est en augmentation continue ces dernières années. Des mesures préventives de lutte contre la pollution azotée sont mises en place, en particulier en matière d'eau. Sur le plan environnemental, les anions nitrate posent un problème majeur sur la nature et la santé de l'homme.

Différentes stratégies ont été suivies pour le développement de ces capteurs afin d'obtenir un dispositif fiable et performant spécifique à la cible.

Dans ce contexte, la première partie de ce chapitre présente des généralités sur les nitrates ainsi que les méthodes de détection basées sur la méthode électrochimique.

La seconde partie présente les différentes difficultés et les facteurs influençant la détection des anions.

Enfin, nous achèverons avec quelques exemples des récepteurs synthétisés et leur application pour le développement des capteurs sélectifs au nitrate.

1.2. Chimie du nitrate

Comme l'ion nitrate se trouve au cœur de cette étude, il est important de connaître les différentes propriétés intrinsèques de celui-ci pour savoir comment il réagit et comment il se distingue des autres ions. Sa structure planaire porte une charge nette de -1 distribuée au travers de ses différentes formes de résonance montrées dans «**la figure 1-1.**»

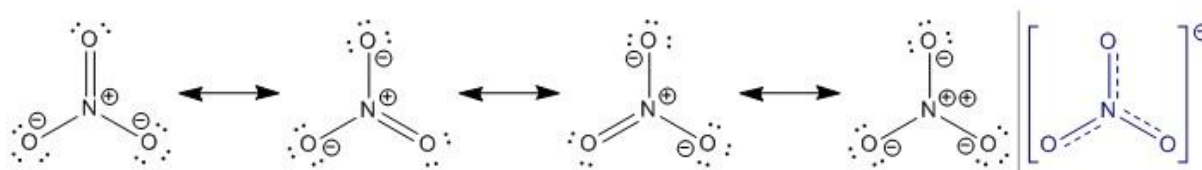


Figure 1-1 : Formes de résonance de l'ion nitrate.

Le dernier aspect d'intérêt majeur est l'ensemble des propriétés spécifiques des ions en solutions tel leur rayon hygroscopique, leur solubilité en milieu aqueux ainsi que leur mobilité. L'énergie et l'entropie associées à la solubilité des ions sont importantes afin d'évaluer l'énergie nécessaire pour permettre une interaction favorable à l'interface de la membrane et du milieu d'analyse. La mobilité pour sa part aura un impact sur la diffusion de celui-ci.

1.2.1. Sources d'exposition :

Résidus de la vie, animale et humaine, les nitrates sont présents dans le sol à l'état naturel. Cependant une pollution aux nitrates est tout de même à déplorer. Les origines en sont diverses [1] :

D'une part, on constate qu'une proportion non négligeable soit 55% provient des rejets de nitrates liés aux activités agricoles. On trouve en tête de liste l'utilisation d'engrais dans les cultures mais également l'élevage de porc à l'origine des lisiers.

Les plus fortes teneurs s'observent soit dans les zones de cultures céréalières et maraîchères, soit dans les zones d'élevage intensif où la production d'engrais de ferme épandue dépasse souvent les capacités d'épuration des sols et des cultures.

Les rejets diffus d'origine agricole sur un bassin versant perméable sont majoritairement en cause. [2]

Par ailleurs, 35% concernent les activités domestiques avec pour principal acteur les déjections humaines et les fosses septiques.

Enfin, 10% sont attribués aux activités industrielles avec notamment l'industrie alimentaire qui durant plusieurs années a utilisé les nitrites comme agents antimicrobiens, particulièrement pour prévenir le botulisme, dans les produits de salaison comme par exemple dans les viandes et les saucisses.

L'industrie lourde détient aussi sa part de responsabilité avec les émissions de moteurs à combustion interne; le nitrite de sodium utilisé comme agent anti-corrosif dans les liquides de refroidissement; le nitrate d'ammonium dans les blocs à geler et l'azote gazeux dans le soudage à l'arc.

Dans l'industrie pharmaceutique, les nitrates et les nitrites sont essentiels à la synthèse de certains médicaments notamment le nitrate d'argent topique utilisé pour le traitement des brûlures, les antipaludiques, la nitroglycérine, les antis diarrhéiques, les diurétiques, les antidotes pour les intoxications au cyanure et au sulfure d'hydrogène et les vasodilatateurs utilisés pour le traitement de la coronaropathie.

1.2.2. Mécanismes de pollution de nitrate dans l'eau

Deux voies peuvent être différenciées. L'eau de pluie arrivant au sol peut soit ruisseler en surface et rejoindre directement les cours d'eau et ainsi emporter avec elle les nitrates. Soit l'eau peut s'infiltrer en profondeur dans le sol et les substrats géologiques et y emporter les nitrates. Dans ce cas les plantes absorbent une partie de l'eau nitratée mais pas la totalité. Etant extrêmement solubles dans l'eau, ils sont entraînés par les précipitations et s'infiltrent dans la nappe phréatique.

Ils résident alors un certain temps dans la nappe avant de rejoindre finalement les rivières. [3]

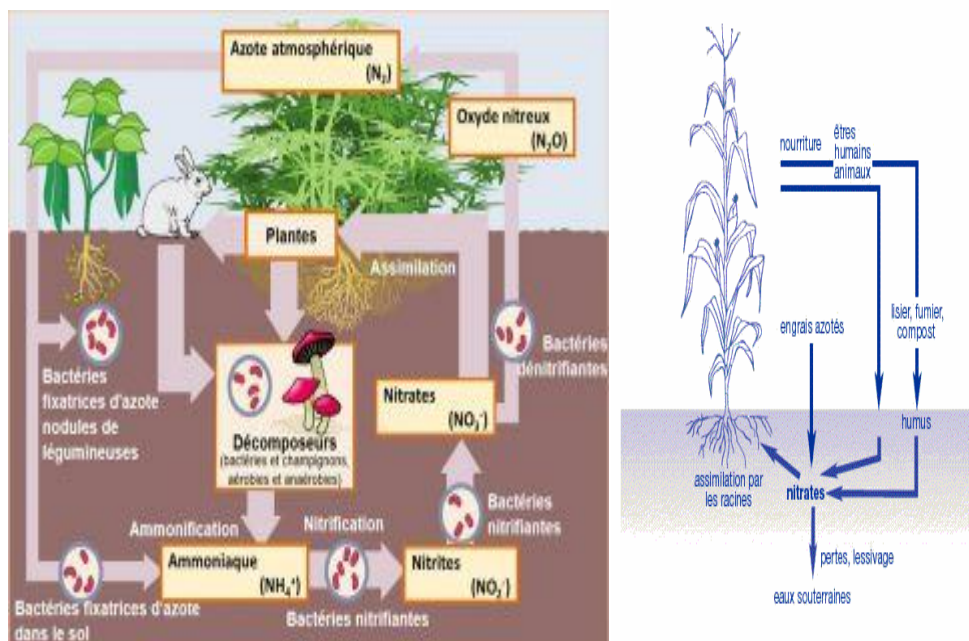


Figure 1-2: Mécanisme de la pollution de l'eau par les nitrates [4]

1.2.3. Conséquences

Les nitrates en excès dans l'eau sont une des causes, de l'eutrophisation des milieux aquatiques (développement d'algues dans les rivières, les lacs et en zone littorale...) et en perturbent l'utilisation. Les rejets ammoniacaux en s'oxydant en nitrates contribuent à faire baisser la teneur en oxygène, parfois jusqu'à une teneur létale. Le couple nitrates nitrites perturbe l'équilibre acido-basique favorisant une espèce par rapport à une autre. [5]

L'azote est l'élément limitant à la croissance algale en fin de printemps et en été.

L'augmentation des rejets de nitrates provoque une prolifération des algues vertes de type "ulva" appelées communément "laitues de mer". Ce problème concerne la Bretagne où le lessivage important des terres agricoles conduisait à une arrivée sur le littoral d'eau riche en nitrate, au moment où la demande des ulves en croissance était maximale. [6]

L'ingestion d'une forte teneur de nitrates peut entraîner des maladies graves et parfois mortelles, notamment chez les jeunes enfants.

Les nitrates interfèrent avec la capacité du sang à transporter l'oxygène (pouvoiroxyphorique). Cette condition est connue sous le nom de "méthémoglobinémie" ou de "maladie bleue", parce que les symptômes comprennent l'essoufflement et la cyanose (coloration bleue de la peau).

Dans la méthémoglobinémie, surtout grave chez le nourrisson, le nitrite se réduit en faisant passer l'hémoglobine de l'état Fe^{++} à l'état Fe^{+++} incapable de fixer l'oxygène.

La méthémoglobinémie est le plus important effet nocif sur la santé provoqué par une exposition excessive au nitrate ou au nitrite. Les femmes enceintes peuvent être plus sensibles au déclenchement de la méthémoglobinémie clinique par les nitrites ou les nitrates autour de la trentième semaine de grossesse. Les nourrissons de moins de trois mois y sont particulièrement vulnérables. [7]

Certains composés N-nitrosés ou nitrosamines ont un pouvoir cancérigène chez les animaux et pourraient causer le cancer chez l'humain.

A plus long terme une assimilation des nitrates trop importante par l'homme pourrait avoir d'autres conséquences :

- Effet anti-thyroïdien,
- Effet sur le comportement, la reproduction,
- Troubles vasomoteurs,
- Hypertension (corrélation épidémiologique),
- Diminution de la mise en réserve hépatique de la vitamine A,
- Destruction des vitamines B1 et E

Les nitrates peuvent aussi nuire à la santé des organismes aquatiques ou des humains qui les

consomment. Cependant, le risque réel chez l'homme n'est pas démontré dans les conditions alimentaires et sanitaires occidentales normales et n'est plus admis à l'heure actuelle. [8]

1.2.4. Méthodes de détection des nitrates :

Différentes méthodes sont disponibles pour détecter les nitrates dans l'eau, telles que la chromatographie, l'analyse par injection de flux, les capteurs électrochimiques, les biocapteurs, les capteurs à fibres optiques, les capteurs électromagnétiques. Ils ont tous des différentes caractéristiques et sensibilités.

La détection électrochimique du nitrate peut être divisée en plusieurs catégories différentes en fonction de leurs différentes méthodes de détection. Le système a la capacité de convertir les ions nitrates en une impédance, une différence de potentiel ou un courant, et ils peuvent être regroupés en impédimétrique, potentiométrique et voltamétrique respectivement.

Dans une cellule électrochimique différentes électrodes peuvent être utilisées pour la détection des nitrates, comme le cuivre, l'argent, le platine, l'or, l'électrode vitreuse de carbone (GCE), le graphiteépoxy, le chitosane / bentonite, le graphène, etc. Le LOD, la sensibilité du capteur et sa réutilisabilité dépendent du matériau des électrodes et de la méthode de détection. Cette méthode est largement utilisée en raison de son fonctionnement simple, d'une bonne sensibilité aux ions nitrates dans l'eau, une facile miniaturisation et une faible consommation d'énergie. Cependant, les cellules électrochimiques conventionnelles sont grandes et ne convient pas comme un appareil portable. Certaines recherches [9-11] indiquent que la détection des nitrates a été faite à travers une cellule électrochimique miniature. L'une des principales raisons de développer un dispositif portable à faible coût est de surveiller la concentration de nitrate en continu dans les milieux aqueux.

Les méthodes de détection électrochimique sont discutées dans les sous-sections suivantes.

1.3. Les capteurs électrochimiques

1.3.1. Généralités

Par définition un capteur est un système qui transforme une information chimique ou physique que l'on souhaite connaître et caractériser délivre un signal électrique exploitable. On parle aussi de transducteur «**Figure 1-3[12]**», puisque la grandeur d'entrée est généralement transformée en une autre grandeur de sortie comme un signal électrique tel qu'un courant, une tension, une charge, une impédance, etc.

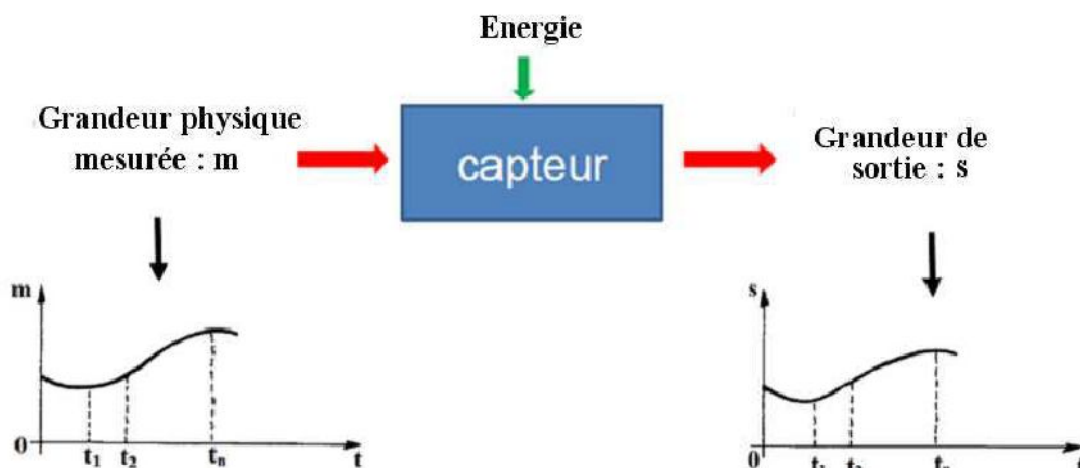


Figure 1-3 : Principe d'un capteur. [12]

Le capteur permet de prélever une grandeur abstraite, appelée information qui peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié [13].

1.3.2. Types de Capteurs électrochimiques :

Le principe de fonctionnement est basé sur les réactions d'oxydoréduction. Il est constitué d'un transducteur physique et d'un élément chimique sélectif. L'absorption de l'espèce à détecter donne lieu à une réaction électrochimique spécifique, ce qui induit une force électromotrice liée au

transfert de charges entre l'espèce et la cellule. Ces capteurs sont sensibles et possèdent une bonne sélectivité [14]. Les capteurs électrochimiques sont classés en trois catégories selon leur mode de transduction : potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique.

1.3.2.1. Les capteurs impédancemétriques :

Les capteurs impédancemétriques sont surtout fondés sur la mesure de la conductivité ou de la capacité entre deux électrodes interdigitées. La conductivité d'une solution peut être mesurée car celle-ci dépend de la concentration en ions. Il est aussi possible de mesurer une conductivité de surface entre électrodes en ayant déposé une couche sensible à la surface des électrodes. Lorsque l'espèce à détecter a été piégée par la couche sensible, l'impédance électrique de cette couche s'en trouve modifiée.

1.3.2.2. Les capteurs ampérométriques :

Les capteurs ampérométriques mesurent le courant issu de l'électrolyse d'une espèce électro-active en analysant les variations du courant autour d'un potentiel donné [15]. Le courant est directement relié à la concentration des espèces électro-actives dans la solution ou à leur vitesse de production. Les réactions choisies sont souvent mesurés telles que les courants dépendent de la concentration des espèces à analyser, des propriétés des matériaux, de la géométrie des électrodes et des mécanismes de transport des espèces en solution (migration, convection, diffusion) [16]. Ces capteurs ont une sensibilité très remarquable ($S=110 \pm 20 \mu\text{A}/\text{mM}/\text{cm}^2$) [17] pour une gamme de détection relativement large de concentration en substrat (0,05-0,8 mM).

1.3.2.3. Les capteurs potentiométriques

Les premières recherches sur les capteurs à ions ont mené à la fabrication de capteurs de potentiel, comme l'illustre «**la figure 1.3**» La cellule fonctionne comme un transducteur qui convertit l'activité ionique d'un milieu en potentiel électrique. La mesure enregistrée provient de la

différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le potentiel est enregistré par un voltmètre et celui-ci est dépendant du logarithme de l'activité suivant l'équation de Nernst. L'électrode de travail ou électrode sélective est composée d'une électrode, d'une solution saline et d'une membrane sélective à un ion en particulier.

Plusieurs types de membranes existent pour former des électrodes sélectives, mais la plus répandue est la membrane polymère échangeuse d'ions.

Elle est basée sur un polymère organique, qui contient des composants spécifiques favorisant l'échange ionique. Les électrodes formées peuvent selon les composants être sélectives à plusieurs ions que ce soit des anions, des cations, des monoatomiques, des multi atomiques et peu importe la charge.

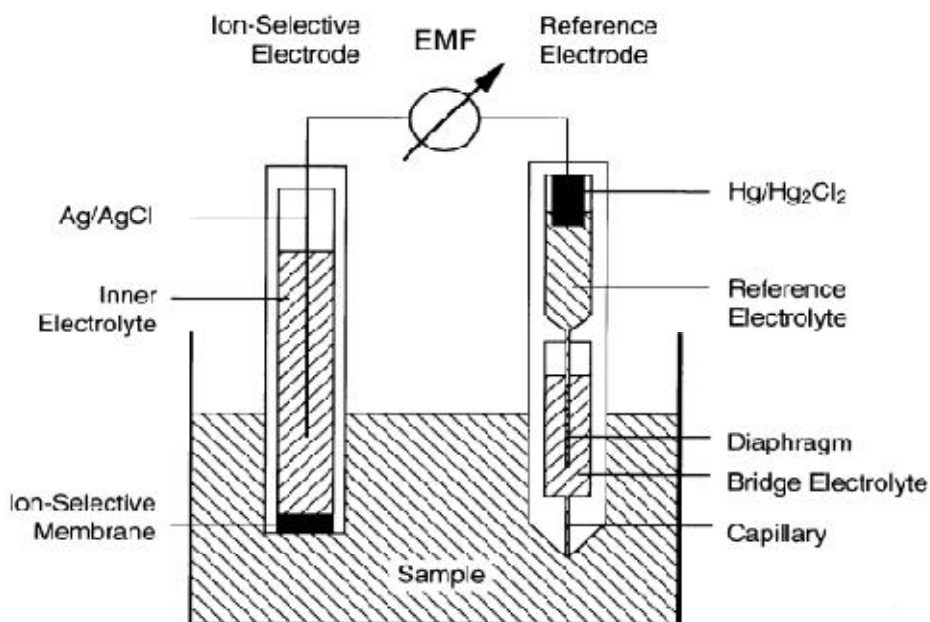


Figure 1-4: Représentation schématique d'un montage potentiométrique présentant une membrane sélective [18].

Dans le cas de l'électrode de travail, comme la membrane sélective sépare deux milieux liquides, le potentiel de la membrane est séparé en trois potentiels, qui contribuent au potentiel total : deux potentiels d'interface et un potentiel de diffusion à l'intérieur de la membrane. Un des trois potentiels peut être considéré comme étant indépendant de la concentration de l'ion analysé, soit le potentiel d'interface membrane solution interne. L'influence de la diffusion a soulevé plusieurs débats à savoir si elle était significative ou non. Par contre, des recherches effectuées dans les années 90 ont démontré que le potentiel de diffusion est négligeable dans la majorité des cas pratiques.[19,20].

1.3.3. Règles de conception d'un capteur électrochimique :

1.3.3.1. Le polymère

Au début des études portant sur des membranes sélectives aux ions, la matrice polymère était considérée comme une matrice inerte fournissant les propriétés physiques de la membrane, telles la stabilité mécanique et l'élasticité. Cependant, même si le polymère a peu d'impact sur la performance de l'électrode, il influence diverses propriétés de la membrane. Par exemple, bien que la polarité de la membrane provienne du plastifiant utilisé, celle-ci peut varier grandement en fonction du polymère utilisé pour un même plastifiant.

Il y a deux critères prédominants que le polymère doit respecter afin d'être un constituant de la membrane d'un senseur : la bonne solubilité des autres composés utilisés et la température de transition vitreuse (T_g), qui doit être plus basse que celle de la pièce. Premièrement, une membrane hydrophobe est requise pour éviter de dégrader le senseur, pour créer un domaine et ainsi assurer un transfert de phase des ions. Pour la T_g , un milieu fluide est requis. Sous une valeur inférieure à la température T_g , le polymère est à l'état solide et aucun échange d'ions n'est permis. Donc, pour des

polymères à hautes T_g , par exemple le PVC à haute masse molaire (T_g de 80 °C), l'utilisation de plastifiant est requise. En revanche, pour des polymères à faible T_g , l'utilisation de plastifiant n'est pas obligatoire. C'est un avantage, car sans le risque de fuite du plastifiant, la dégradation des membranes à long terme est ainsi évitée. Par contre, la possibilité de moduler les propriétés de sélectivité du capteur par la concentration ou la nature du plastifiant est perdue.

Trois polymères principaux sont utilisés à ce jour pour la production de capteur, le chlorure de polyvinyle (PVC), le polyacrylate et le polyuréthane. Peu importe le polymère utilisé, il est important qu'il ne forme aucun canal et aucune structure tridimensionnelle. Le polymère idéal fournirait un environnement fluide homogène dans lequel la solubilité de l'ionophore assurerait sa mobilité, c'est-à-dire que le complexe ionophore-ion et les sites ioniques se comporteraient comme dans un solvant organique. Compte tenu de la réponse d'un capteur sélectif qui est dépendante de la différence de potentiel entre les phases de la sonde, celle-ci n'est présente que si l'ion d'intérêt peut migrer librement d'une phase à l'autre. Pour ces raisons, le polymère sélectionné doit être employé à une température supérieure à T_g , mais inférieure à sa température de fusion (T_f). De plus, les polymères cristallins - ou qui forment des verres - sont à proscrire à cause de leurs réseaux ou degrés de réticulation qui rigidifient la membrane.

1.3.3.2. Le plastifiant

Les plastifiants représentent une catégorie de substances organiques qui peuvent être ajoutées aux polymères afin d'améliorer certaines de leurs caractéristiques comme l'élasticité et les propriétés mécaniques. Ils sont très importants pour la conception de la membrane polymérique dans un capteur électrochimique. Ils fixent la constante diélectrique de la membrane et améliorent la sélectivité de capteur. La quantité usuelle de plastifiant dans une membrane polymérique représente généralement 66% en pourcentage massique [21]. Cette forte quantité de plastifiant permet d'obtenir des propriétés physiques idéales et d'assurer une haute mobilité des autres constituants.

Une diminution du pourcentage massique de 66 % à 20 % provoque une hausse de la résistance électrique de la membrane en raison d'une réduction de la mobilité [21].

a. Plastifiants utilisés pour les membranes polymériques d'électrodes sélectives d'ions

Le développement de capteurs à membrane polymérique plastifiés a été un grand pas en avant. Cela mené à l'avance et la diversification de l'analyse d'électrode sélective d'ions. Les membranes liquides des électrodes étaient difficiles à manipuler et ne permettait pas l'utilisation de (ISE) dans n'importe quelle position parce que la membrane liquide fuirait. La membrane polymérique a des propriétés similaires à celles des membranes liquides, mais la gamme de l'application est beaucoup plus grande. Les polymères plastifiés sont en fait des liquides très visqueux et ils sont connus dans la littérature sous le nom de membranes liquides en raison des valeurs élevées des coefficients de diffusion des ionophores et de leurs complexes. Cette membrane peut encore être considérée comme une phase liquide parce que les coefficients de diffusion pour un composant de faible masse moléculaire dissoute (par exemple, un ionophore) sont de l'ordre de 10^{-7} à $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Moody & Thomas, 1979 cité dans Oesch et al., 1986).

Typiquement, une membrane polymérique contient environ 66 mg de plastifiant et seulement 33 mg de PVC par 100 mg. Seulement à très faible teneur en plastifiant (<20 mg / 100 mg), les coefficients de diffusion peuvent être de $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et moins, approchant les valeurs trouvées pour les solides.

Les plastifiants utilisés dans la préparation de la membrane polymérique doivent être compatibles avec le polymère et le composant électrode et aussi être dissous dans le tétrahydrofurane ou la cyclohexanone, le solvant utilisé dans la préparation de la membrane.

Les plastifiants qui possèdent une lipophilicité élevée sont préférés.

Les plastifiants Les plus utilisé sont: l'ortho-nitrophényloctyl éther (NPOE), le dibutyl phthalate (DBP), dinonyladipinate (ADN), phosphate de tris (2-éthylhexyle) (TEHP), phosphate de tris

(éthylhexyle),(TEHP), bis (2-éthylhexyl) adipate (DOA), dioctylphthalate (DOP) et bis (2-éthylhexyl) sébacate (DOS).

b. La sélection d'un bon plastifiant

A fin de sélectionner le meilleur plastifiant habituellement certains tests sont nécessaires. Des électrodes avec différentes compositions sont construites, dans lesquelles la nature de l'ionophore et des plastifiants et leurs proportions dans les membranes sont modifiées. Les propriétés des électrodes ioniques avec différentes compositions de membranes sont testées. L'électrode qui a les caractéristiques appropriées est sélectionnée. Les caractéristiques les plus importantes considérées sont: la gamme de réponse linéaire, la pente (sensibilité), et également la sélectivité envers les ions qui peuvent être présent dans la solution analysée.

Les plastifiants représentent une catégorie de substances organiques qui peuvent être ajoutées à des polymères à la fin de certaines caractéristiques comme l'élasticité et les propriétés mécaniques.

1.3.3.3. L'ionophore

Les ionophores sont des récepteurs moléculaires qui forment des complexes réversibles avec une espèce ionique spécifique. Ils sont grandement responsables des performances des membranes, notamment en termes de sélectivité et de sensibilité. Ces molécules ont été découvertes grâce à l'étude de processus biologiques. Leur structure interne est hydrophile, alors que la structure externe est hydrophobe, ce qui leur donne la propriété de transporter ces ions à travers des membranes biologiques hydrophobes, comme les membranes cellulaires [22]. Les ionophores sont des molécules qui lient et transportent sélectivement les ions à travers une membrane. Un ionophore idéal serait hautement sélectif à l'ion analyte sur tous les ions interférents de même résidu et charge ionique (1000 fois ou une meilleure sélectivité sur une base molaire est considérée assez bon), a une

large gamme de réponse linéaire (10^{-7} à $1,0$ molaire), être soluble dans les solvants organiques communs tels que le THF pour faciliter la fabrication et être insensible à la réduction et l'oxydation des constituants communs dans les milieux mesurés.

a. Le rôle de l'ionophore dans une membrane

A fin de remplir correctement son rôle dans une membrane échangeuse d'ions, l'ionophore doit être bien balancé dans un niveau situé entre l'énergie libre de liaison avec l'ion et l'énergie de solvation de l'ion. Cet équilibre permet au complexe ion/ionophore d'être réversible. Normalement, les unités d'énergie de liaison sont exprimées en dizaines de kilojoules par mole, alors que l'énergie de solvation est située entre 100 et 1000 kilojoules par mole, soit un à deux ordres de grandeur de plus. Les limites de complexation dans la membrane doivent être étalées sur plusieurs ordres de grandeur. La limite inférieure de complexation est liée au fait que l'ionophore est pleinement exploité lorsque la totalité des ions dans la membrane se trouve sous forme de complexe. Si des ions sont présents dans la membrane mais ne sont pas sous forme de complexe, l'ionophore n'est pas assez puissant. La limite supérieure est déterminée par le fait que les contre-ions ne doivent pas pénétrer la membrane. Les ionophores ne doivent pas faire pénétrer plus d'ions que la quantité d'ionophores disponible pour la complexation.

b. Mécanisme et ionophore :

Visualiser le mécanisme de la liaison réversible sélectif d'un ionophore est le centré pour concevoir de nouveaux ionophores et améliorer les ionophores existants. Pas toutes les caractéristiques de performance électrochimique ne sont définies par l'ionophore utilisé. Le plastifiant utilisé, rapport entre le PVC et le plastifiant et le rôle des additifs spécifiques (typiquement pour améliorer la mobilité ionique ou la lipophilie), peut affecter tous les performances des paramètres électrochimiques. Il est généralement admis que le rôle de l'ionophore est crucial et qu'une série d'ionophores peut être comparée pour la performance relative d'analyse si

toutes les options de formulation de la membrane sont maintenues constantes. La membrane et les options de formulation sont donc probablement dérivées d'un ensemble bien optimisé d'options comme indiqué dans la littérature pour un ionophore raisonnablement analogue en tant que point de référence de départ.

1.3.3.4. Ionophores pour la détection des anions :

La conception et la synthèse de nouveaux ionophores a été le concentrer d'effort scientifique élargie dans le domaine de la chimie supramoléculaire [23].

a. Principe :

Sur le plan environnemental, les anions tels que les nitrates et les phosphates constituent une grande partie des polluants actuels qui provoquent «l'eutrophisation» des rivières. Compte tenu de tous ces rôles importants que remplissent les anions, il est nécessaire de concevoir et de synthétiser des récepteurs d'anions capables de détecter et de présenter un degré de sélectivité et force de liaison dans des solvants polaires hautement compétitifs tels que le DMSO et le H₂O. Une situation idéale serait un système modèle qui peut complexer sélectivement l'anion dans un système aqueux, étant donné que les anions dans l'environnement se trouvent dissous dans l'eau. Médicalement, les anions opèrent dans un système aqueux dans notre corps et non dans des solvants organiques tels que CHCl₃ ou CH₃CN. Un tel récepteur serait un excellent candidat pour nettoyer l'environnement de milieu aqueux des déchets anioniques et utile dans le domaine de la médecine et de la biologie. Ainsi, les récepteurs anioniques aqueux sont rares en contraste avec les récepteurs anioniques à base organique.

L'évolution de la reconnaissance des anions a commencé avec le développement de récepteurs chargés positivement, incorporant des sites de liaison ammonium [24] et guanidinium [25] dont le motif principal de liaison dépendait exclusivement d'attractions électrostatiques coulombiques ou directionnelles. Des sites de liaison hydrogène ont également été incorporés pour

fournir une énergie de liaison supplémentaire comme celle rencontrée dans la liaison des anions Cl^- , F^- , Br^- , N_3^- , Zwitterion, w-aminocarboxylate[26], etc. Les récepteurs de liaison hydrogène Guandinium [27] ont été utilisés pour les anions carboxylates [28].

Cela a été suivi par le développement de récepteurs neutres possédant des groupes donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène polaires neutres tels que des groupes $-\text{NHCO}-$ ou carboxyle qui complexent l'anion via des interactions de liaison hydrogène anioniques, c'est-à-dire anion $-\text{NHCO}-$. Par la suite, le développement de récepteurs incorporant des centres acides de Lewis tels que l'étain [29] le silicium [30], le bore, le mercure [31] etc.

En principe, la complexation est basée sur l'interaction entre les centres acides de Lewis et l'anion. La force de liaison peut être encore augmentée par l'incorporation de sites de liaison hydrogène comme on le voit avec les récepteurs d'uranyl amido salophène se liant sélectivement au phosphate[32].

Pour améliorer la puissance des récepteurs, des sites chargés positivement, agissant en coopération avec des groupes donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène ont été incorporés dans les récepteurs. Cela comprend les synthèses du ferrocène, du cobalticinium, de la bipyridine et du calix (n) arène amido[33] et des récepteurs de l'urée[34] etc. Auparavant, les progrès dans le domaine de la reconnaissance et de la coordination des anions étaient lents. Cela est dû aux propriétés de l'anion. Ceux-ci incluent la taille variable, la géométrie, les énergies de solvation, la dépendance au pH et la charge de l'anion [35,36].

1.4. Détection des anions

1.4.1. Complexation d'anions

Le design de systèmes efficaces pour la reconnaissance d'anions est un enjeu important car ces entités chargées sont omniprésentes dans les systèmes biologiques, ils peuvent être des polluants

(ex: phosphates, nitrates) ou encore intervenir dans des processus catalytiques.

Toutefois, la conception de récepteurs pour anions n'est étudiée intensivement que depuis une vingtaine d'années, il s'agit donc d'un domaine de recherche relativement récent en comparaison avec des récepteurs pour cations. Des applications typiques de ces systèmes sont, par exemple le dosage des nitrates dans les rivières ou des fluorures dans l'eau potable.

Néanmoins, il est plus difficile de mettre au point un récepteur pour anions que pour cations, ceci pour les raisons suivantes :

- la taille importante d'un anion comparée à celle d'un cation *iso*-électronique équivalent lui confère une densité de charge moins importante et sa reconnaissance est donc plus compliquée.

Il est plus difficile de mettre au point un récepteur pour anions que pour cations, ceci pour les raisons suivantes :

- les anions possèdent toute une série de géométries différentes, un haut degré de complémentarité entre l'anion et le récepteur est donc requis pour obtenir un système sélectif.

1.4.1.1. Facteurs influençant la complexation d'un anion

Plusieurs facteurs influencent la complexation d'un anion :

- les caractéristiques de l'anion : sa taille, sa basicité, sa géométrie et son hydrophilie,
- la nature du contre-ion,
- la nature du solvant,
- la nature du récepteur.

1.4.1.2. Difficultés rencontrées dans la chimie de coordination des anions

La chimie de coordination des anions est un domaine de recherche très difficile par rapport à la chimie de coordination des cations [37,38]. En outre, le développement des récepteurs de nitrates est plus difficile par rapport à d'autres anions tels que les chlorures, les sulfates et les phosphates

[39,40]. Les difficultés de la chimie de coordination des anions résultent de facteurs suivants [41,42].

(a) Taille: par rapport à leurs cations isoélectroniques, les anions sont beaucoup plus gros. Leur taille nécessite que les macro-cycles développés doivent être d'une plus grande dimension.

(b) Géométrie: Contrairement aux cations de forme sphérique, les anions présentent une variété de géométries. Ceux-ci incluent sphérique, plan trigonal, linéaire, tétraédrique et octaédrique.

(c) Energies de solvation: les anions affichent un degré d'énergie de solvation supérieur à celle de cations qui doivent être surmontés par l'espèce hôte si l'anion réussit la complexation est à réaliser.

(d) Dépendance au pH: De nombreux anions dépendent du pH. En dessous d'une certaine plage de pH, ils deviennent protonés et cessent d'être des anions. Ceux-ci incluent des carboxylates, des nitrates, les sulfates et les phosphates qui sont protonés à pH acide.

(e) Charge: les anions sont chargés négativement. Ainsi, le récepteur doit contenir des sites de liaison complémentaires tels que les fonctions cationiques, les acides de Lewis et / ou des liaisons hydrogène pour la complexation des nitrates.

1.5. Récepteurs synthétiques pour nitrates

Comme mentionné précédemment, il n'est pas facile de synthétiser des récepteurs d'anions nitrates, compte tenu du fait que l'anion nitrate est de forme trigonale et que de nombreux récepteurs rapportés à ce jour ont montré la tendance de sélectivité: $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ [43,44]. Ainsi, la conception d'un récepteur pour l'anion nitrate n'est pas une tâche facile pour le chimiste supramoléculaire.

Des récepteurs synthétiques développés pour la détection de l'anion nitrate comprend les récepteurs d'anions à base d'amide, de polyammonium, de guanidinium et d'urée [45,46].

Les chimistes supramoléculaires ont développé des récepteurs aux anions amides pour la

complexation sélective des anions nitrate. Ceux-ci incluent les récepteurs d'amides neutres et les récepteurs d'amides avec un centre chargé positivement[47,48]. Par exemple, Smith et ses collègues ont synthétisé un récepteur ditopique pour la liaison de paires d'ions [49].

-Les récepteurs d'anion amide chargés positivement ont été reporté[50 ,51]par exemple les récepteurs d'anion (α,α β,β 5, 10, 15, 20 *-meso tetrakis* (ortho cobaltocenium)amido phenyl porphyrin) et 5 α ,10 β - di (ortho cobaltocenium amido phenyl) – 15,20 diphenyl porphyrin .ont été synthétisé pour montrer la sélectivité de NO_3^- ; Cl^- , Br^- .

-Le cyclam a 28 membres basé sur des macrocycles contenant les deux fonctionnalités amides et amonium a été démontré pour complexer à la fois Cu^{2+} et NO_3^- . L'analyse des cristaux de rayons X a révélé que le macro-cycle est tétraprotoné, adopte une forme rectangulaire et possède une cavité creuse qui chélate deux anions nitrates [52].

-Steed et ses collègues ont reporté une classe de récepteurs ditopiques contenant les fonctionnalités pyridyle et urée.

La supramolécule agit comme un ligand pour les métaux de transition et conserve sa capacité à complexer des anions [53].

- Le ligand uréidopyridine réagit avec le nitrate d'argent (AgNO_3) pour donner des complexes discrets [$\text{Ag} (19)_2(\text{s})\text{NO}_3$].

1.6. Applications des capteurs anioniques de nitrate

Les récepteurs aux anions nitrate synthétisés ont trouvé une application dans la technologie des capteurs chimiques[54,55].

1.6.1. Capteur à Ionophore à base d'amide :

Les membranes à base de N, N-bis-succinamide à base de poly (chlorure de vinyle) (PVC)molécule dendritique avec le bromure de tétrabutyl ammonium (TBAB), sous forme de

cation inhibiteur et phtalate de dibutyle (DBP), phtalate de dioctyle (DOP), dibutyl (butyle)phosphonate (DBBP) et 1-chloronaphtalène (CN) en tant que médiateurs de solvants plastifiants ont été préparés et utilisés comme des électrodes sélectives pour les ions nitrates.

La performance optimale était observé avec la membrane ayant I-PVC-TBAB-DBP dans le rapport 1: 33: 1: 65 (p / p).l'électrode avait une réponse linéaire au nitrate avec une détection limite de $3,9 \times 10^{-5} \pm 0,07$ M et une nernstienne ($57,0 \pm 0,2$ mV / décennie) entre pH 2,8 et 9,6 avec un temps de réponse rapide d'environ 20 s. La valeur de coefficient de sélectivité et de l'ordre de 0,001 pour mono anions bi et trivalents révélés une haute sélectivité pour les ions NO_3^- sur ces anions. Les électrodes ont été utilisées pendant une période de 45 jours avec une bonne reproductibilité des résultats. Les électrodes ont été utilisées comme un bon outil d'analyse pour la détermination des ions nitrate dans les échantillons d'eaux usées [56]. Un capteur électrochimique à flux sélectif pour les nitrates développé par électropolymérisation (dopage) des électrodes de polypyrrole nanofils (PPy-NWs) a été rapporté [55]. L'écoulement dans la plate-forme micro-fluidique a permis une analyse réaliste et environnement de test contrôlé.

La voltamétrie cyclique, l'ampérométrie et l'analyse à écoulement continu ont été menées pour évaluer la performance du capteur pour la détermination des ions nitrates dans deux solutions d'étalonnage.La réponse du capteur était linéaire dans la plage de $10 \mu\text{M}$ (0,14 ppm).(Nitrate-N) à 1 mM (14 ppm de Nitrate-N), avec une sensibilité de $1,17\text{-}1,65 \text{ nA} / \mu\text{M}$ et limite de détection de $(4,5 \pm 1) \mu\text{M}$ ou $(0,063 \pm 0,014)$ ppm de nitrate-N.

Les électrodes en PPy-NW dopées électrochimiquement montrent une meilleure sélectivité pour le chlorure, ions sulfate, phosphate et perchlorates, sans perte des ions interférents [57].

1.6.2. Capteur a ionophore à base de complexe métallique :

Les ionophores à base des complexes métalliques peuvent avoir une sélectivité anionique unique basée sur la chimie de coordination caractéristique, les ionophores efficaces de ce type

d'anion nitrates ont toujours en demande.

1.6.2.1. *Capteurs à base de Zn (II)*

Les capteurs potentiométriques à base de complexes Zn (II) construits pour la sélection et la détermination de l'anion nitrate présent dans les échantillons d'eau a été rapportée [58]. Deux Complexes de Zn (II) coordonnés par des ligands tétradentés neutres, N, N'-éthylène-bis (N-méthyl-(S) -alanine méthylamide) et N, N'-éthylène-bis (N-méthyl- (S) –alanine diméthylamide), se sont révélés efficaces comme des récepteurs sélectifs pour les anions, Le complexe phtalocyanine Zn (II) répond rarement aux anions. La combinaison de ces nouveaux complexes de Zn (II) avec du dioctylsébacate en tant que plastifiant ont détection de la sélectivité pour l'anion nitrate. Ils ont exposé des pentes proches de Nernstian dans la large plage de concentration linéaire de $5,0 \times 10^{-5}$ à $1,0 \times 10^{-1}$ M, et a bien fonctionné dans le large 156 R.C. Le pH varie de 4 à 11 avec un temps de réponse inférieur à 25 s.

Les coefficients de sélectivité ont été évalués à l'aide de la méthode d'interférence fixe, indiquant que les deux complexes de Zn (II) présentent une meilleure sélectivité pour l'anion nitrate avec en ce qui concerne une grande variété d'anions inorganiques. Bien que l'anion chlorure se soit avéré efficace comme espèce interférante à une concentration supérieure à $1,0 \times 10^{-3}$ M, Les capteurs à base de complexe Zn (II) étaient applicables à la détermination de l'anion nitrate après avoir ajouté du sulfate d'argent pour éliminer l'anion chlorure [59].

1.6.2.2. *Nickel(II) complex*

Le complexe (6,8,15,17-tétraméthyl-7H, 16H-5,9,14,18-tetraazidobenzo [b, i]-cyclotétradecanato-(2 -)-K₄-N, N', N'', N''') Ni (II) [60]a été utilisé comme un ionophore de la membrane pour la détection des nitrates . L'application de l'électrode à base de cet ionophore présente une bonne pente nernstiennede 57,8mV/ décade et une plage linéaire de $1,0 \cdot 10^{-5}$ à 1,0M de nitrate. La

limite de détection est de $5.0.10^{-6}M$. Il a un temps de réponse rapide de 15 secondes et peut être utilisé pendant plus de quatre mois. Les coefficients sélectifs ont été déterminés par le procédé d'interférence fixe (FIM) et pourrait être utilisé dans la gamme de pH 2.2 au 9.4. L'électrode est utilisée comme une électrode indicatrice pour la détermination directe de nitrate dans l'eau fraîche.

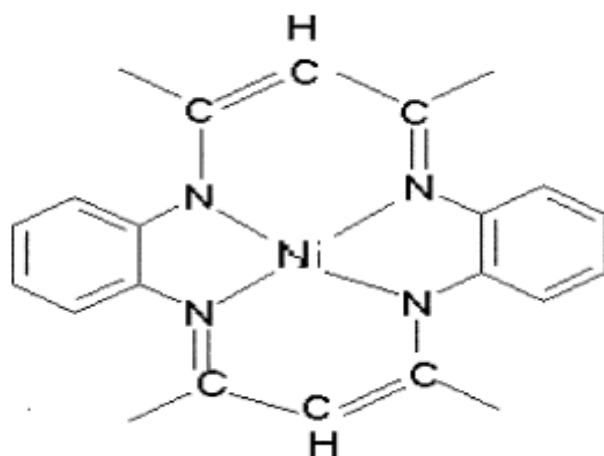


Figure 1-5: La structure représentatif de l'ionophore (6,8,15,17-tetraméthyl-7H,16H,5,9,14,18-tetraazidobenzo[b,i]-cyclotetra-decanato-(-2)-K4-N,N0,N00,N000) Ni(II) .[60]

La sélectivité de l'électrode basé sur l'ionophore (6,8,15,17 -tatraméthyl-7H, 16H,5,9,14,18-tetraazidobenzo [b,c]-cyclotétra-decanato-(-2)-K4-N, N', N'', N''') de Ni(II), pour les ions de nitrates est généralement mieux que ceux des électrodes à base de tris (2,20,200-salicylideneimino) de triéthylamine Fe(III)[61] et le tris (4,7 diphényl-1,10-phénanthroline) Ni(II)[62].

Le facteur le plus important qui régit les caractéristiques de la sélectivité de n'importe quel complexe est l'étendue de pré-organisation et la disposition spatiale des groupes de liaison polaires pour l'ion cible [63].

1.6.2.3. Tetra-coordinate nickel(II)

Les propriétés de la réponse potentiométrique et des applications d'un complexe tétra-coordonate nickel(II) avec une sélectivité élevée en ions nitrate sont décrits.

Le complexe de nickel(II) de 5,7,12,14-tétraméthyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,6,11,13-tetraène a été utilisé comme un ionophore neutre dans la membrane plastifiée poly (chlorure de vinyle) (PVC).

L'influence de plusieurs variables a été étudiée à fin d'optimiser la réponse potentiométrique et la sélectivité de l'électrode.

L'électrode de la membrane résultante incorporant 31,0% de PVC, 61,0% phtalate de dioctyle (DOP) comme plastifiant, 3% chlorure de méthyltriocylammonium (MTOAC) comme additif cationique net l'ionophore à 5% (toutes en poids / poids) démontre une pente de réponse Nernstienne de 59,6mV par décennie sur la gamme de concentration de $5 \cdot 10^{-6}$ à $1 \cdot 10^{-1}$ M.

L'électrode présente un temps de réponse rapide (5/10 s), une limite de détection de $2,5 \cdot 10^{-6}$ M, et peut être utilisé dans une large gamme de pH de 4 à 12.

L'électrode montre une sélectivité améliorée par rapport à la plupart des électrodes nitrate-sélectif rapporté précédemment. Elle a été appliquée avec succès à la détermination de l'ion nitrate dans les échantillons d'eau naturels.

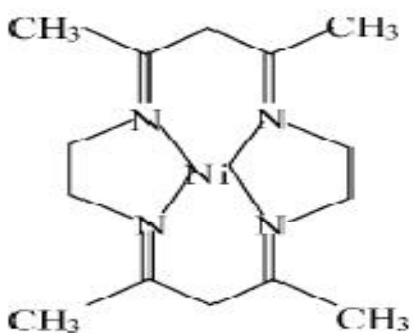


Figure 1-6: la structure de l'ionophore- nickel(II) complexe -. [64].

1.7. Conclusion

L'utilisation de capteur s'avère indispensable pour assurer un bon suivi sachant qu'il existe toujours un décalage dans le temps entre l'échantillonnage et la réalisation des mesures ; où le contrôle en continu et en temps réel devient actuellement une nécessité à laquelle peuvent répondre ces capteurs.

Les capteurs sont simples, facile à utiliser et ils ont de bonne reproductibilité et sensibilité.

Tous les capteurs présentent, en général, deux parties distinctes : une première partie qui a pour rôle de détecter un événement et une deuxième partie qui a pour rôle de traduire l'événement en une grandeur généralement électrique.

Pour choisir correctement un capteur, il faudra définir tout d'abord le type d'évènement à détecter, la nature de l'évènement, la grandeur de l'évènement et l'environnement de l'évènement. En fonction de ces paramètres on pourra effectuer un ou plusieurs choix pour un type de détection. D'autres éléments peuvent permettre de cibler précisément le capteur à utiliser.

Nous essayons dans ce travail d'élaborer et développer des capteurs de nitrates présentant de bonnes performances analytiques surtout la sensibilité de détection.

Nous avons cité aussi quelques ionophores qui détectent les ions de Nitrates avec différentes méthodes d'analyse.

Suivant la littérature, on peut dire que l'ionophore joue un rôle très important à cause de sa sélectivité aux polluants mais on peut dire aussi que la composition de la membrane a aussi un impact sur les performances.

Références bibliographiques de chapitre 01

- [1] Santé Canada. Le profil des contaminants. [En ligne] 1995 disponible sur :
http://www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc_pubs/98dhm211/profils_con.pdf
(octobre 2003)
- [2] Ministère de l'écologie et du développement durable. Les pollutions de l'eau d'origine agricole. [En ligne] 17 septembre 2003 disponible sur :
http://www.environnement.gouv.fr/dossiers/eau/pages/politique/homme/activiteshumaines/f_ag/agricoles.htm#1(octobre 2003)
- [3] Ruiz L. et al. Transferts et transformations d'azote dans les bassins versants : de l'azote lessivable au nitrate dans les rivières et dans les nappes. [En ligne] Rennes I.N.R.A. presse 2000. Disponible sur :<http://www.rennes.inra.fr/umrsas/ax4mc1.htm>(octobre 2003)
- [4] Chantal Gascuel. Nitrate pollution of water: the response time of groundwater. [En ligne] presse info mars 2001. Disponible sur :<http://www.inra.fr/presse/mars01/gb/nb1.htm>
Octobre 2003)
- [5] Jacques Capblancq et al. Eutrophisation des eaux continentales. [En ligne] 2002 Disponible sur :http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6VH1-46SV9TP-2-1&_cdi=6053&_orig=search&_coverDate=06%2F30%2F2002&_sk=999899997&view=c&w
- [6] [chp=dGLbVlbzSkWW&_acct=C000026878&_version=1&_userid=534694&md5=feaca035b51163679cfe93e6e86e31d6&ie=f.pdf](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6VH1-46SV9TP-2-1&_cdi=6053&_orig=search&_coverDate=06%2F30%2F2002&_sk=999899997&view=c&w) (octobre 2003)
- [7] Alain MÉNESGUEN. LES « MARÉES VERTES » EN BRETAGNE, UNE POLLUTION

QUI DÉRANGE. [En ligne] rapport Ifremer 1999. Disponible sur :<http://www.senat.fr/rap/102-215-2/102-215-242.html> (octobre 2003)

[8] U.C.B.L. Polycopiés de Santé. Les risques toxicologiques. [En ligne] Disponible sur : <http://cri-cirs-wnts.univ-lyon1.fr/Polycopies/Nutrition2/Nutrition-18.html> (octobre 2003)

[9] M. Gallego, M. Silva, M. Valcarcel, Fres. Z. Anal. Chem. 323, 1986, 50.

[10] E. Andreoli, V. Annibaldi, D.A. Rooney, K.S. Liao, N.J. Alley, S.A. Curran, et al., Electrochemical Conversion of Copper_Based Hierarchical Micro/Nanostructures to Copper Metal Nanoparticles and Their Testing in Nitrate Sensing, *Electroanalysis*, 23(2011) 2164-73

[11] S. Aravamudhan, S. Bhansali, Development of micro-fluidic nitrate-selective sensor based on doped polypyrrolenano wires, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 132(2008) 623-30.

[12] Hafaid ,Imen. Etudes physico- chimique de capteurs a base de nanomatériaux pour des applications biomédicales. 2009. Thèse de doctorat .Lyon ,INSA.

[13] Salima,Z Modélisation de la réponse d'un biocapteur ampérométrique à base de la pate à carbone. 2007 Mémoire de Magister. Université de Béjaia.

[14] F. Ménil, Microcapteurs de gaz, Lavoisier, Paris, 2008.

[15] A. Tuan Mai, Développement de biocapteurs électrochimique à base de Tyrosinase pour la détection des polluants organiques . These doctorat l'université Claude Bernard- Lyon 1 ,2004.

[16] Iryna Humenyuk, "Développement des microcapteurs chimiques Chemfets pour l'analyse de l'eau", thèse de doctorat, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS, Toulouse, (2005).

[17] Julien HACCOUN, Conception et étude d'un biocapteur enzymatique compact à lactate à base de polymère conducteur électronique, Thèse de l'Université Paris 7-Denis Diderot. 2004: Paris, France.

[18] Morf, W. E.; Simon, W. *Helv. Analytica Chimica Acta*, **1986**, 69, 1120.

- [19] Bakker, E.; Na'gele, M.; Schaller, U.; Pretsch, E. *Electroanalysis*, **1995**, 7, 817.
- [20] Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E. *Talanta*, **2004**, 63, 3-20
- [21] Oesch, U.; Simon, W. *Analytica Chimica Acta*. **1980**, 52, 692
- [22] A. Haddaoui: "Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix[4]arènes
- [23] For reviews, see (a) Izatt R.M, Pawlak K, Bradshaw J.S., *Chem. Rev.*, 1995; 95, 2529 (b) Dietrich B, *Pure Appl.Chem.*, 1993; 65, 1457. (c) K. Kavallieratos K, de Gala S.R., Austin. D.J., Crabtree R.H., *J.Am.Chem.Soc.*, 1997; 119, 2325 (d) Davis A.P, Perry J.J., Williams R.P., *J. Am.Chem.Soc.*, 1997; 119, 1793 (e) Berger M, Schmidtchen F.P., *J.Am.Chem.Soc.*, 1996; 118, 8947 (f) Kral V, Furuta. H, Schreder. K., Lynch V, Sessler J.L., *J.Am.Chem.Soc.*, 1996; 118, 1595 (g) Gale P.A., Sessler J.L., Kral V., Lynch V., *J.Am.Chem.Soc.*, 1996; 118, 5140.
- [24] (a) Dietrich B. ; Guilhem J., Lehn J.M., Pascard C., Somveaux E. *Helv.Chim.Acta* 1984; 67, 91. (b) Schmidtchen F.P. *J.Org. Chem.* 1986; 51, 5161. (c) Hosseini M.W.; Blacker, A.J.; Lehn, J.M. *J.Am.Chem.Soc.* 1990; 112, 3896. (d) Sessler, J.L.; Cyr, M.; Furuta H.; Kral V.; Mody T.; Morishima T.; Shionoya M.; Weghorn S. *Pure Appl.Chem.* 1993; 65, 393.
- [25] (a) Deslongchamps G. Galan A; de Mendoza J.; Rebek J., Jr. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 1992; 31,61.(b) Echavarren A; Galan A.; Lehn, J.M.; de Mendoza, *J.Am.Chem.Soc.* 1989; 111,4994. (c) Schiessl P.; Schmidtchen F.P. *Tetrahedron Lett.* 1993; 34, 2449. (d) Muller G.; Riede J.; Schmidtchen F.P. *Angew.Chem.* 1988; 27, 1574.
- [26] D.N., J. (a) Dietrich B.; Guilhem J.; Lehn J.M.; Pascard, C.; Sonveaux, *E.Helv.Chim.Acta.* 1984; 67, 91. (b) Sessler J.L.; Cyr M.; Furuta H.; Kral V. Mody, T.; Morishima T.; Shionoya M.; Weghorn S. *Pure.Appl.Chem.* 1993; 65,393.
- [27] Schmidtchen, F.P. *J.Org.Chem.* 1986; 51, 5161.
- [28] Echavarren, A.; Galan, A.; Lehn, J.M, de Mendoza, *J.Am.Chem.Soc.*; 1989; 111, 4994.
- [29] Valigaveetgil S., Engbersen. J.F.J., Veerboom W, Reinhoudth, D.N., *Angew.Chem; Int.Ed.Engl.*; 1993; 32, 900.
- [30] Blanda, M.T.; Horner, J.N.; Newcombs, M. *J.Org.Chem.* 1989; 54,4626.
-

- [31] (a) Yang, X.; Knobler, C.B.; Hawthorne, M.F.; *Angew. Chem.Int.Ed.Engl.*1991; 30, 1507.
 (b) Zheng, Z.; Yang, X.; Knobler, C.B.; Hawthorne, M.F. *J.Am.Chem.Soc.*; 1993; 115, 5320. (c) Hawthorne, M.F.; Yang, X.; Zheng, Z. *Pure. Appl.Chem.*1994; 66, 245. (d) Wuest, J.D.; Zacharie, B. *J.Am.Chem.Soc.*; 1987; 109, 4715
- [32] Jung, M.E.; Xia, H. *Tetrahedron Lett.* 1998; 29, 297. (b) Katz, H.E. *J.Am.Chem.Soc.*, 1986; 108, 7640. (b) Katz, H.E. *J.Org.Chem.*1989; 54, 2179. (c) Katz, H.E. *Ibid.* 1995; 50, 5027.
- [33] Rudkevich D.M, W.P.R.V. Stauthamer, W.Verboom, J.F.J.Engbersen, Harkema. S., Reinhoudth. D.N., *J.Am.Chem.Soc.*; 1992; 114, 9671.
- [34] Beer, P.D.; Heseck, D.; Hodacova, J.; Stokes, S.E. *J.Chem.Soc.; Chem.Commun.* 1992; 270.
 (b) Beer, P.D.; Hazlewood, C.; Heseck, D.; Hodacova J.; Stokes S.E. *J.Chem.Soc.; Dalton Trans.* 1993; 1327. (c) Beer, P.D.; Drew, M.G.B.; Hazlewood C.; Heseck D.; Hodacova J.; Stokes S.E. *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* 1993; 229. (d) Beer P.D.; Dickson, C.A.D.; Fletcher, N.; Goulden, A.J.; Grieve, A.; Hodacova, J.; Wear, T. *J.Chem.Soc.; Chem.Commun.*1993; 828.
- [35] Scheerder J., Fochi M., Engbersen J.F.J., Reinhoudth. D.N., *J.Org.Chem.*, 1994; 59, 7815-7820.
- [36] Purcell K.F., Kotz. J.C., *Inorganic Chemistry*, W.B.Sanders, 1977.
- [37] Lehn, J.M.: *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, 1st edn., ch.3. Wiley-VCH, New York (1995)
- [38] Mahajan, R.K., Kaur, R., Miyake, H., Tsukube, H.: Zn(II) complex-based potentiometric sensors for selective determination of nitrate anion. *Analytica Chimica Acta* 584(1), 89–94 (2007)
- [39] Sancenon, F., Descalze, A.B., Miranda, M.A., Sato, J.: A colorimetric ATP sensor based on 1,3,5-triarylpent-2-en-1,5-diones. *Angew. Chem., Int. Ed.* 40, 2640 (2001)
- [40] Konopatkin, N.M., Pakrasi, H.B., Smith, T.J.: Atomic structure of a nitrate-binding protein crucial for photosynthetic productivity. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103, 9820–9825(2006) .
- [41] Lehn, J.M. :*supramolecular chemistry :concepts and perspectives* ,1st edn,ch3-wiley-VCH, New york (1995).
-

- [42] Bowman-James, K.: The Coordination Chemistry of Anions. *Acc. Chem. Res.* 38, 671–678 (2005) .
- [43] Sancenon, F., Descalze, A.B., Miranda, M.A., Sato, J.: A colorimetric ATP sensor based on 1,3,5-triarylpent-2-en-1,5-diones. *Angew. Chem., Int. Ed.* 40, 2640 (2001)
- [44] Konopatkin, N.M., Pakrasi, H.B., Smith, T.J.: Atomic structure of a nitrate-binding protein crucial for photosynthetic productivity. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103, 9820–9825(2006)
- [45] Cronin, L., McGregor, P.A., Parsons, S., Teat, S., Gould, R.O., White, V.A., Lang, N.J., Roberston, N.: Synthesis, structure, and complexation of a large 28-mer macrocycle containing two binding sites for either anions or metal ions *Inorg. Chem.* 43, 8023 (2004)
- [46] Gupta, V.K., Singh, L.P., Chandra, S., Kumar, S., Singh, R., Sethi, B.: Anion recognition through amide-based dendritic molecule: a poly(vinyl chloride) based sensor for nitrate ion. *Talanta.* 85(2), 970–974 (2011)
- [47] Beer, P.D.: Anion selective recognition and optical/electrochemical sensing by novel transition metal receptor systems, Cobalticinium Porphyrins anion receptors. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 689–696 (1996)
- [48] Beer, P.D., Drew, M.G.B., Smith, D.K.: Selective electrochemical recognition of bidentate anionic guests in competitive solvents using novel ferrocenyl thiourea and guanidinium receptors. *J. Organomet. Chem.* 543(1-2), 259–261 (1997)
- [49] Mahoney, J.M., Stucker, K.A., Jiang, H., Carmichael, L., Brinkmann, N.R., Beatty, A.M., Noll, B.C., Smith, B.D.: Molecular Recognition of Trigonal Oxyanions Using a Ditopic Salt Receptor: Evidence for Anisotropic Shielding Surface around Nitrate Anion. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 2922 (2005)
- [50] Beer, P.D.: Anion selective recognition and optical/electrochemical sensing by novel transition metal receptor systems, Cobalticinium Porphyrins anion receptors. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 689–696 (1996)

- [51] Jagessar, R.C.: PhD Theses “Anion Recognition by novel functionalised Porphyrins”:Design, Syntheses and Molecular recognition of guest substrates by novel functionalised Porphyrins, 1-326, Inorganic Chemistry Laboratory, Radcliffe Science and Bodlean library, University of Oxford (1995)
- [52] Cronin, L., McGregor, P.A., Parsons, S., Teat, S., Gould, R.O., White, V.A., Lang, N.J., Roberston, N.: Synthesis, structure, and complexation of a large 28-mer macrocycle containing two binding sites for either anions or metal ions *Inorg. Chem.* 43, 8023 (2004)
- [53] Steed, J.W.: A modular approach to anion binding podands: adaptability in design and synthesis leads to adaptability in properties. *Chem. Commun.*, 2637–2649 (2006)
- [54] Applegarth, L., Clarke, N., Richardson, A.C., Parker, A.D.M., Radosavljevic-Evans, I., Goeta, A.E., Howard, J.A.K., Steed, J.W.: Modular Nanometer-Scale Structuring of Gel Fibres by Sequential Self-Organization. *Chemical Communications* 43, 5423–5425 (2005)
- [55] Mahajan, R.K., Kaur, R., Miyake, H., Tsukube, H.: Zn(II) complex-based potentiometric sensors for selective determination of nitrate anion. *Analytica Chimica Acta* 584(1), 89–94 (2007)
- [56] Gupta, V.K., Singh, L.P., Chandra, S., Kumar, S., Singh, R., Sethi, B.: Anion recognition through amide-based dendritic molecule: a poly(vinyl chloride) based sensor for nitrate ion. *Talanta*. 85(2), 970–974 (2011)
- [57] Aravamudhan, S., Bhansali, S.: Development of Micro-fluidic Nitrate Selective Sensor Based on Doped-Polypyrrole Nanowires. *Sensors and Actuators B: Chemical* 132(2), 623–630 (2008)
- [58] Eaton, A.D., Clessicens, S.L., Greenberg, E.A.: Standard methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edn., pp. 49–51. American Public Health Association, Washington, DC (1995)
- [59] Mahajan, R.K., Kaur, R., Miyake, H., Tsukube, H.: Zn(II) complex-based potentiometric sensors for selective determination of nitrate anion. *Analytica Chimica Acta* 584(1), 89–94 (2007)

- [60] M.Mazloun Ardakani ,A .Dastanpour ,M.Salvati-Niassi (2004) Journal of electroanalytical chemistry 568 1 :6
- [61] M.G. Mitrakas, C.A. Alexiades, V.Z. Keremidas, Analyst 116 (1991) 361.
- [62] N. Aslan(Yilmaz), A. Kenar, O. Atakol, E. Kilic, Anal. Sci. (2001)
- [63] A. Cadogan, D. Diamond, M.R. Smyth, M. Deasy, M.A. Mckervey, S.J. Harris, Analyst 114 (1989) 1551.
- [64] Asghari AR, Amini MK, Mansour HR, Niasari MS (2003) Talanta 61:557.

Chapitre 02

EXPERIMENTATION ET TECHNIQUES UTILISEES

2.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents dispositifs expérimentaux mis en œuvre au cours de cette thèse ainsi que la description des différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail, qui sont: la méthode des ondes carrées (swv) et la voltampérométrie cyclique V(C).

Nous décrirons aussi les méthodes permettant de faire une caractérisation morphologique structurale de l'ionophore utilisé.

2.2. DISPOSITIF EXPERIMENTALES :

2.2.1. Cellule à trois électrodes :

Les cellules à trois électrodes sont la configuration la plus couramment utilisée en étude électrochimique, en particulier lorsque la résistance cellulaire est relativement élevée. Dans cette configuration, le potentiel de l'électrode de travail est toujours surveillée par rapport au potentiel de référence; cependant, le courant passe entre l'électrode de travail et une (contre) électrode auxiliaire séparée. Puisqu'aucun (ou peu) courant ne passe à l'électrode de référence, il approche la non polarisabilité idéale et est donc une référence fiable pour le contrôle du potentiel.

Expérimentalement, la pointe de l'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de minimiser la résistance de la solution (non compensée) lorsque le contrôle de l'échelle de courant voltampérométrique sera également critique, comme mentionné ci-dessus. La position de l'électrode de référence ne doit pas interférer avec le transfert de masse des espèces d'électrolytes. Deux configurations typiques sont illustrées à «**la figure 2.1** ».

Généralement, la cellule constitue trois compartiments qui peuvent être séparés par une fritte de verre de porosité moyenne (panneau supérieur). Les frittes de verre sont utilisées pour réduire l'interférence des réactions électrochimiques à la contre-électrode tout en permettant une conductivité électrique. Généralement, le compartiment central contient l'électrolyte de support et les molécules redox, alors que dans les deux compartiments latéraux seul le support de l'électrolyte est ajouté. Une ouverture supplémentaire peut être ajoutée à des fins de dégazage. Dans les cas où aucune substance n'est produite à la contre-électrode par électrolyse qui peut atteindre l'électrode de travail, un séparateur de fritte n'est pas nécessaire (panneau inférieur).

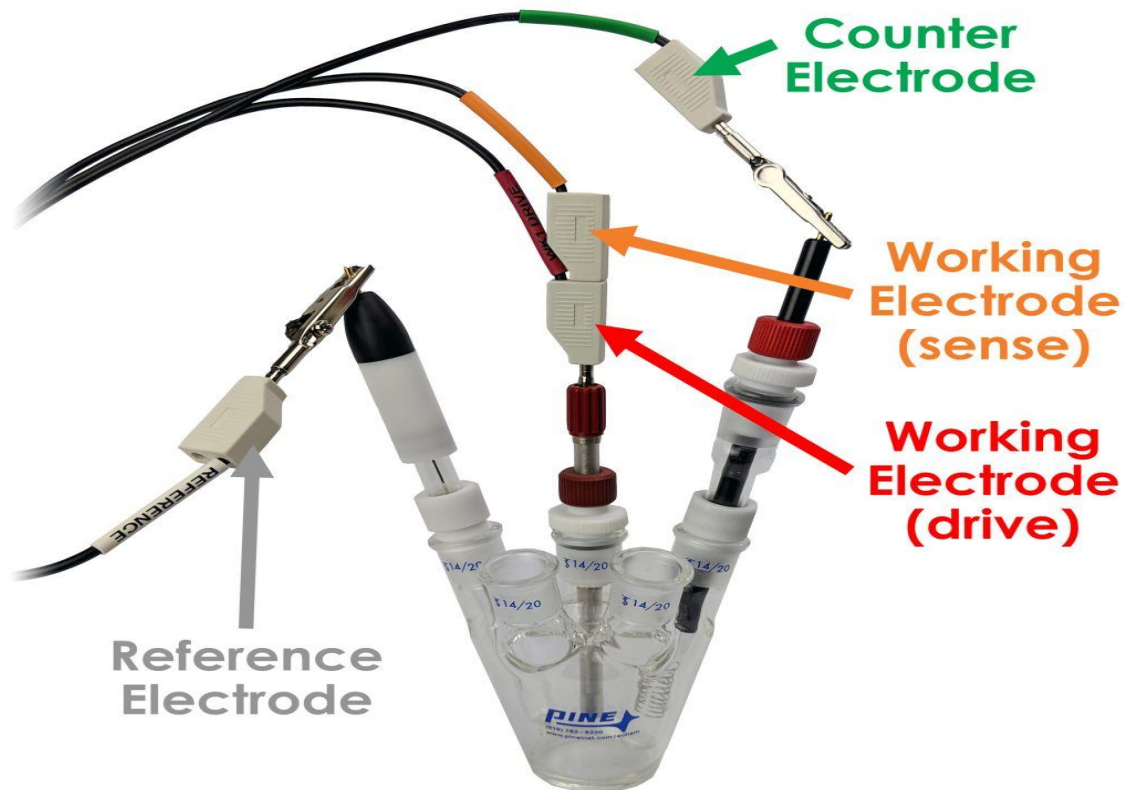
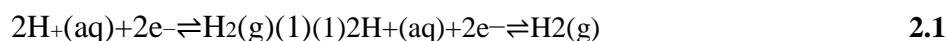


Figure 2-1. Configuration typique d'une cellule à trois électrodes.

2.3. Electrode de référence :

Les méthodes voltampérométriques sont celles dans lesquelles le courant passant dans une cellule électrochimique est mesuré en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail. Le potentiel, par définition, n'est pas quelque chose qui peut être mesuré directement. Au contraire, la mesure du potentiel appliqué nécessite qu'un point de référence soit d'abord établi et que les potentiels individuels soient mesurés par rapport à ce point de référence. Ceci est accompli en plaçant une seconde électrode, appelée électrode de référence, dans la cellule et en mesurant le potentiel comme la différence d'énergie entre les deux électrodes. Comme Kissinger et Bott l'ont parfaitement exprimé, «l'électrochimie avec une seule électrode est comme le bruit d'un battement de main» [1].

Les électrodes de référence doivent être construites en utilisant des composants à demi-cellules qui sont stables dans le temps et avec des changements de température, présents à des valeurs d'activité bien définies. Ils doivent posséder des potentiels d'électrodes fixes et reproductibles. La demi-cellule de référence que la plupart d'entre nous connaissent est l'électrode à hydrogène standard (SHE), composée d'un solide inerte comme le platine sur lequel l'hydrogène gazeux est adsorbé, immergé dans une solution contenant des ions hydrogène à l'activité unitaire. La réaction demi-cellule pour le SHE est donné par

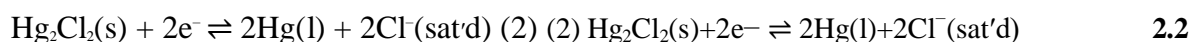


avec un potentiel de demi-cellule assigné arbitrairement une valeur de zéro ($E_0 = 0,000 \text{ V}$). Des tableaux de valeurs de potentiel d'électrode pour de nombreux couples redox par rapport au SHE sont couramment disponibles. L'application pratique du SHE est limitée par les difficultés à préparer des solutions contenant H^+ à l'activité unitaire et à maintenir l'activité unitaire de $\text{H}_2(\text{g})$ dans la demi-cellule. La plupart des expériences effectuées dans des solutions aqueuses utilisent

l'une des deux autres demi-cellules de référence courantes - l'électrode au calomel saturé (SCE) ou l'électrode argent-chlorure d'argent (Ag / AgCl).

2.3.1.1. *Électrode au calomel saturé (SCE)*

Le SCE est une demi-cellule composée de chlorure mercurieux (Hg_2Cl_2 , calomel) en contact avec le mercure métallique, soit sous forme de pool soit sous forme de pâte avec du calomel. Ces composants sont soit stratifiés sous une solution saturée de chlorure de potassium (KCl), soit dans un compartiment fritté entouré par la solution saturée de KCl (appelée arrangement à double jonction). Un fil de platine est généralement utilisé pour permettre le contact avec le circuit externe. La demi-réaction est décrite par



Avec un potentiel de 0,241 V par rapport au SHE à 25 °C. L'agencement à double jonction du SCE est illustré à «**la figure 2-2**», à gauche. Le contact avec la cellule électrochimique se fait à travers une fritte de verre ou une fibre poreuse, qui permet aux ions de traverser mais pas de mélanger en vrac les électrolytes.

2.3.1.2. *Électrode argent / chlorure d'argent (Ag / AgCl)*

L'électrode de référence argent / chlorure d'argent est composée d'un fil d'argent (Ag) recouvert d'une couche de chlorure d'argent solide (AgCl), immergé dans une solution saturée de KCl et AgCl. La demi-réaction pertinente est



avec un potentiel de 0,197 V par rapport à la SHE à 25 °C. Un schéma de l'électrode de référence Ag / AgCl est illustré à «**la figure 2-2**» à droite.

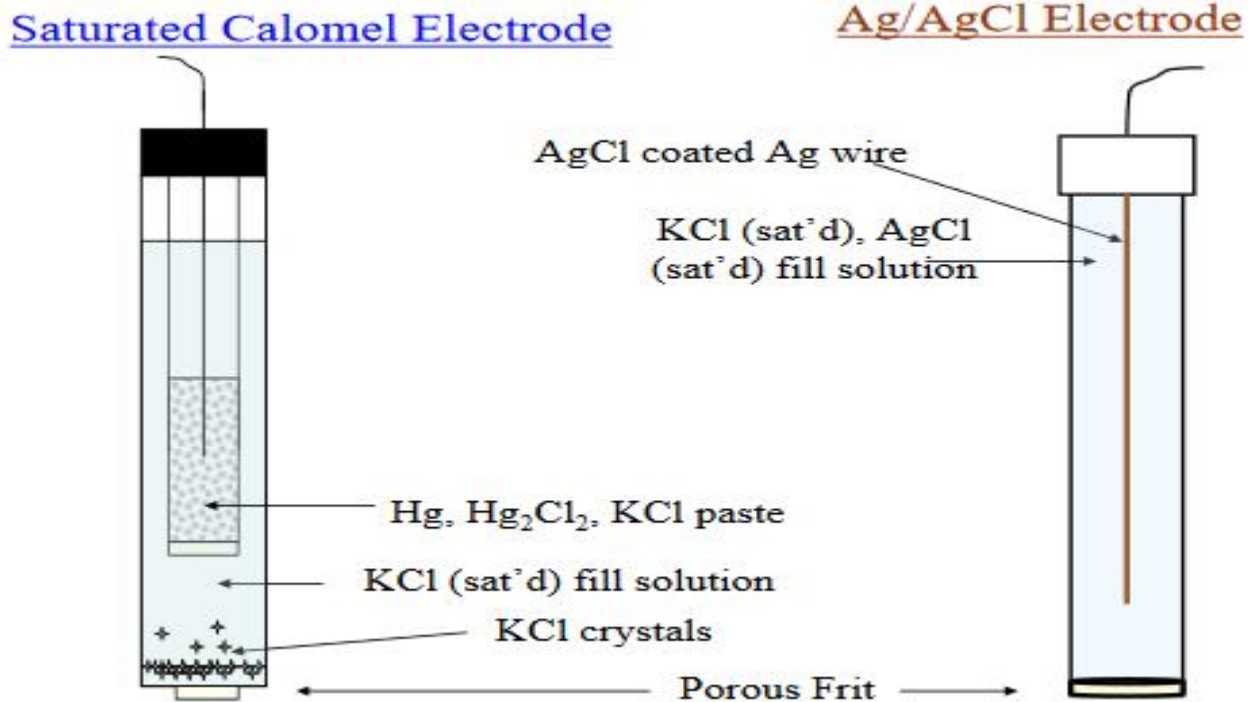


Figure 2-2 : Schéma représentatif de deux types d'électrode de référence.

2.3.2. Électrode auxiliaire

Le but de l'électrode auxiliaire (AE) est de fournir une voie pour que le courant circule dans la cellule électrochimique sans faire passer un courant significatif à travers l'électrode de référence. Il n'y a aucune exigence de matériau spécifique pour l'électrode au-delà de celle-ci n'influençant pas de manière défavorable les réactions se produisant au niveau de l'électrode de travail (WE). N'oubliez pas que si une réduction se produit au WE, il doit y avoir une oxydation qui a lieu à l'AE. Il faut veiller à ce que les produits d'électrode formés à l'AE n'interfèrent pas avec la réaction WE. L'AE peut être physiquement séparé du compartiment WE à l'aide d'un tube fritté, mais il faut savoir que dans certaines circonstances, cela peut avoir un effet délétère.

Le matériau le plus couramment utilisé pour l'électrode auxiliaire est le platine, en raison de son inertie et de la vitesse à laquelle la plupart des réactions des électrodes se produisent à sa surface. D'autres matériaux moins coûteux peuvent également être utilisés comme électrodes auxiliaires. Les choix incluent le carbone, le cuivre ou l'acier inoxydable si la corrosion n'est pas un problème

pour une solution ou une réaction d'électrolyte particulière.

2.3.3. Electrode de travail :

Les performances de la procédure voltampérométrique sont fortement influencées par le matériau de l'électrode de travail. L'électrode de travail doit fournir une haute caractéristique signal-bruit, ainsi qu'une réponse reproductible. Ainsi, sa sélection dépend principalement de deux facteurs: le comportement redox de l'analyte cible et le courant de fond sur la région potentielle requise pour la mesure.

Autre les considérations comprennent la fenêtre potentielle, la conductivité électrique, la reproductibilité de la surface, les propriétés mécaniques, le coût, la disponibilité et la toxicité. Une gamme de matériaux a trouvé une application comme les électrodes de travail pour l'électroanalyse. Les plus populaires sont ceux impliquant du mercure, du carbone ou des métaux nobles (en particulier le platine et l'or).

2.3.3.1. *Électrode de carbone :*

Le carbone est le matériau d'électrode le plus couramment utilisé en chimie électroanalytique et il est disponible dans une variété de microstructures : graphite, carbone vitreux, fibre de carbone, nanotube, poudres amorphes et diamant. Les propriétés électrochimiques de beaucoup de ces types de carbone sont discutées dans le livre séminal par Kinoshita [2].

La fenêtre de potentiel des matériaux carbonés permet de descendre à des potentiels plus négatifs que ceux possibles avec une électrode d'or ou de platine. Ceci offre la possibilité d'analyser et de détecter une plus grande gamme de molécules. Le matériau carboné le plus utilisé en électrochimie est le carbone vitreux. Ce matériau peu onéreux est difficile à structurer à l'échelle micrométrique (matériau cassant). Le carbone a la possibilité d'exister sous plusieurs structures

qui offrent des caractéristiques électrochimiques différentes. En plus d'avoir une large fenêtre d'électroactivité, ces matériaux sont aussi inertes chimiquement, peu coûteux, structurables et permettent de travailler en environnements sévères (haute température, pH extrêmes...). Ces avantages donnent une réelle motivation pour les intégrer dans les différentes configurations de systèmes électrochimiques sous forme de microélectrodes et dans des dispositifs microfluidiques. Une électrode de carbone types (par exemple, le carbone vitreux) ont été étudiés et utilisés de manière extensive pendant ~ 40 ans maintenant. Même donc, il y a encore des points incomplètement compris sur la relation structure-performance et comment cette relation affecte l'activité électrochimique.

a. Carbone vitreux

Complètement composé de carbones sp^2 , le carbone vitreux est un matériau non graphitique dont la structure serait apparentée à des fullerènes (sphères de 60 atomes de carbone, dont la forme ressemble à un ballon de football) [3]. Résistant à de très hautes températures (jusque 3000 °C) et inerte chimiquement, il est très utilisé en électrochimie pour la détection de très nombreuses cibles avec ou sans médiateurs à sa surface.

Le glassy carbon (GC), est l'électrode de carbone le plus couramment utilisée pour l'électroanalyse[4-5]. Il est disponible dans une variété d'architectures, y compris les tiges, les disques et les plaques. Le matériel est préparé par un traitement thermique de polyacrylonitrile (PAN) ou de résine phénolique sous pression à des températures comprises entre 1000 et 3000° C. Le traitement thermique est souvent appliqué lentement pendant des jours et provoque l'expulsion des atomes non carbonés. Cela produit un carbone conjugué.

Le squelette de polymère d'origine reste largement intact, empêchant la formation de domaines graphitiques étendus [6-7].

La microstructure résultante est un complexe des rubans graphitiques entrelacés avec des valeurs

La et Lc de ca. 50 et 15 Å, respectivement [4,5].

Le modèle accepté pour la microstructure GC est celui proposé par Jenkins et Kawamura [7].

Le ruban de carbone sp² entrelacé donne lieu à la dureté mécanique, de sorte que le matériau est polissable et imperméable aux gaz et aux liquides.

La densité de GC (environ 1,5) est inférieure à HOPG, indiquant que le matériau contient l'espace vide (nanoporosité). Puisque le matériau est imperméable aux gaz et aux liquides, les vides sont petits et non connectés. Deux pics sont présents dans le spectre Raman pour GC à 1350 et 1580 cm⁻¹ avec le rapport des deux reflétant l'étendue du trouble microstructural.

Les rapports d'intensité de crête typiques de 1350/1580 cm⁻¹ sont dans la plage de 1,3-1,5. Le matériel possède une surface chimique complexe constituée de divers types de fonctions carbone-oxygène sur les sites du plan de bord graphitique [4,5].

2.4. Théorie sur les techniques électrochimiques

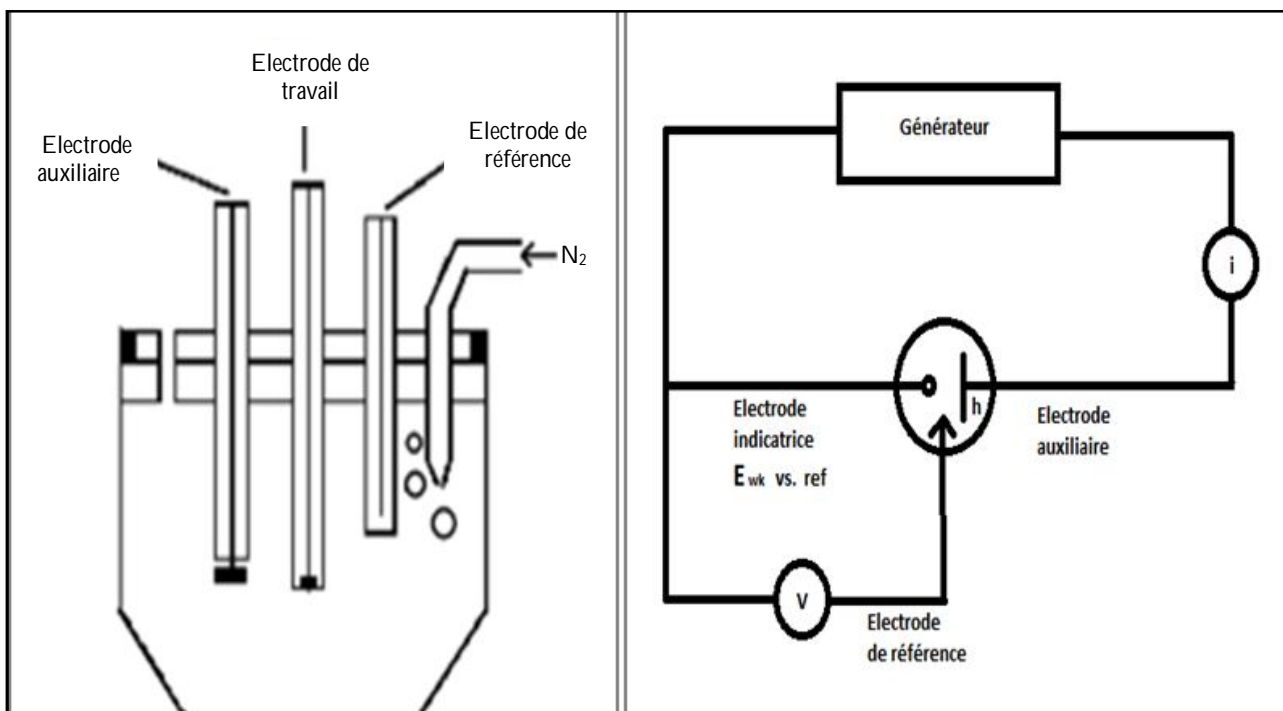
Le système d'acquisition est constitué d'un potentiostatgalvanostat EC-lab SP 300 couplé à une acquisition numérique informatisée à l'aide du logiciel.

Les méthodes électrochimiques peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré [8]. On peut ainsi distinguer :

2.4.1. Voltampérométrie cyclique (VC)

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

« Figure 2-3 ».

**Figure 2-3 :** Cellule électrochimique à trois électrodes.

La caractéristique principale de l'électrode de travail est que son potentiel peut varier dans le temps ; par conséquent, elle devrait être facilement polarisable contrairement à l'électrode de référence dont le potentiel reste constant pendant la mesure [9].

L'électrode auxiliaire ou la contre-électrode qui conduit l'électricité jusqu'à l'électrode de travail à travers la solution est généralement une électrode de platine [10].

Dans le cas d'un système à deux électrodes (indicateur et référence), le potentiel de l'électrode indicatrice ne peut être connu de façon exacte, compte tenu de la chute ohmique au sein de la solution et des possibles variations du potentiel de référence [11].

La résistivité du milieu devient un facteur limitatif important pouvant rendre dans certains cas les polarogrammes inexplicables. Ceci explique la présence d'une troisième électrode [12].

La principale propriété de la voltampérométrie cyclique est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction d'oxydo-réduction produisant à l'interface de l'électrode de travail

dans une solution, et étudier le comportement des espèces en solution (système rapide, réversible, nombre d'électrons échangés...).

La voltampérométrie cyclique (VC), est une méthode d'analyse électrochimique utilisée pour étudier la réponse en courant d'une électrode statistique immergée dans une solution non agitée soumise à une tension de forme triangulaire telle , on applique une tension qui varie linéairement par rapport à une électrode de référence. On inverse alors la direction du balayage et on ramène la tension à sa valeur de départ. Ce cycle est répété plusieurs fois. Les tensions pour lesquelles on effectue le changement de direction sont appelées potentiel de commutation. Les valeurs de potentiel de commutation sont choisies en fonction du système étudié afin qu'une oxydation ou réduction du ou des analytes contrôlés par la diffusion se produise dans le domaine balayé. Selon la composition de l'échantillon, la direction du balayage initiale peut être soit négative soit positive. Dans le cas présent, le balayage vers les tensions plus négatives est appelé balayage aller, et balayage retour dans le sens opposé. En général, la durée d'un cycle est très variable, elle peut aller de moins de 1 ms à plus de 100 s.

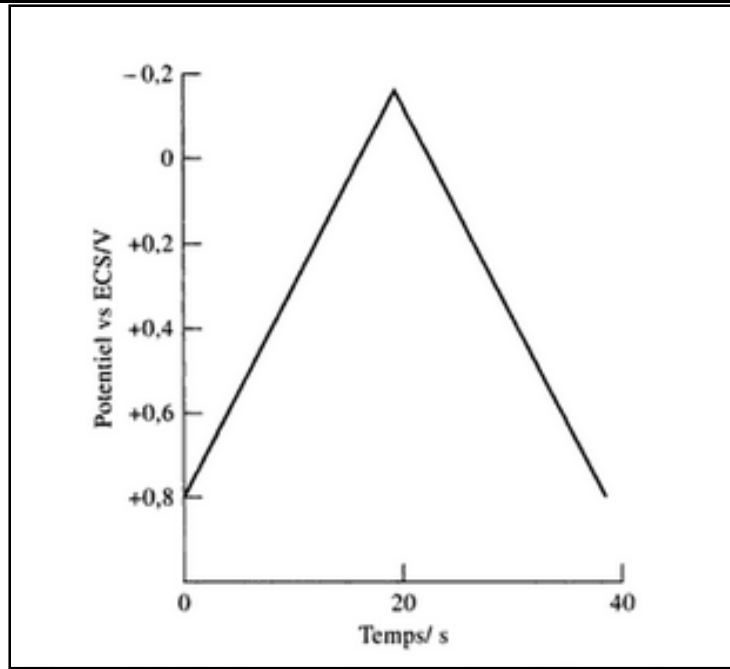


Figure 2-4 : Programmation en tension utilisée en voltampérométrie cyclique pour obtenir le voltampérogramme de la « **Figure 2-5** » [13].

La « **Figure 2-5** » représente la réponse en courant en fonction de la tension appliquée est soumis a un balayage en tension de la « **Figure 2-4** ». Cette réponse se présente sous la forme de la courbe $I = f(E)$, appelé voltampérogramme. Au potentiel initial, on observe un faible courant anodique qui diminue rapidement pour devenir nul lorsque le balayage a lieu. Ce courant initial est dû à une réaction d'oxydation ($\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + e^-$). A des potentiels plus positifs, ce courant augmenterait rapidement pour devenir très élevé. Quand la tension devient largement positive, un courant cathodique apparaît (point B) issu de la réduction de l'espèce oxydée produite à l'aller ($\text{Ox} + ne^- \rightarrow \text{Red}$). Le courant est maximum et le résultat de deux contribution. La première correspond au courant nécessaire à l'ajustement de la concentration de la surface du réactif à sa concentration d'équilibre imposée par la relation de Nernst. La seconde contribution est le courant contrôlé par la diffusion. Le premier courant décroît rapidement (point D et F) au fur et à mesure de l'extension de la couche de diffusion vers le sein de la solution [13].

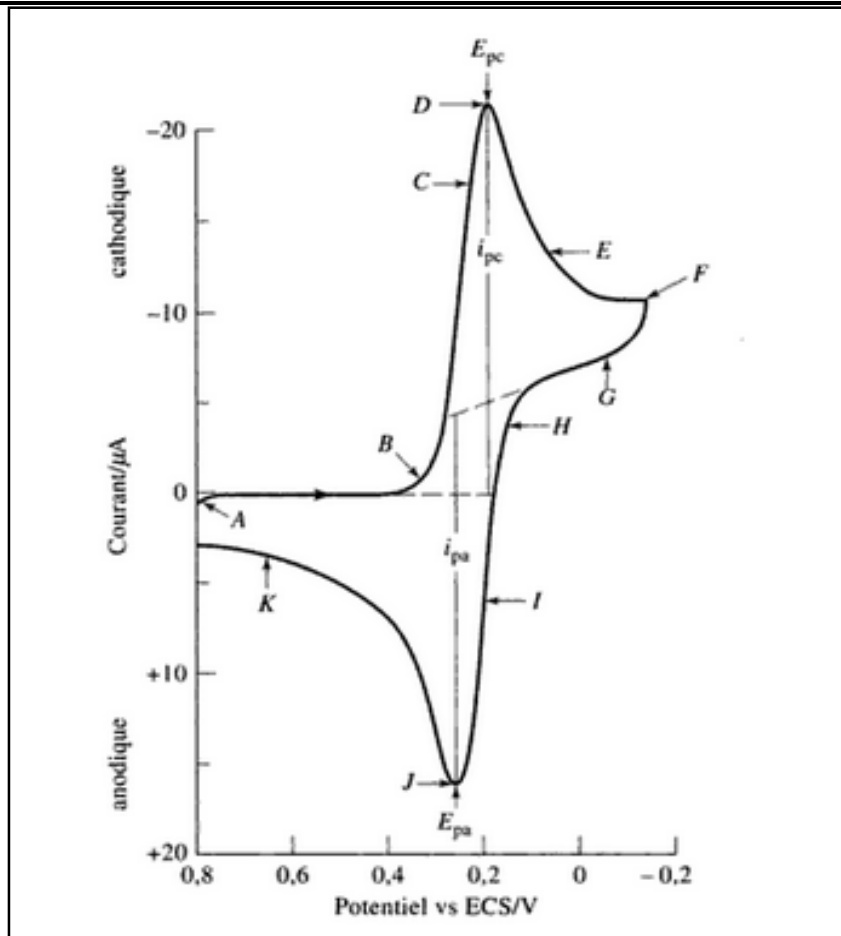


Figure 2-5: Voltampérogramme cyclique d'une solution 6.0 mM en $K_3Fe(CN)_6$ et 1.0M en KNO_3 [13].

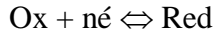
i_{pc}, i_{pa} : Courant de pic cathodique et anodique, E_{pc} , E_{pa} : potentiel de pic cathodique et anodique, $E_{pc/2}$, $E_{pa/2}$: potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique, ΔE_p ; différence de potentiel entre E_{pc} et E_{pa} .

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

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller (voltampérométrie linéaire) par Randals *et al.* [14,15] pour des systèmes rapides, et par Delahay [16] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par

Matsuda et *al.* [17] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nickolson et *al.* [18] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

Dans le cas d'un transfert de charge rapide



$$I_P = 0.269 A n^{3/2} D_R^{1/2} C_R V^{1/2} \quad (\text{mV}) \quad (2.3)$$

$$E_P = E_{P_{1/2}} + \frac{0.029}{n} \quad (\text{mV}) \quad (2.4)$$

$$E_{P_a} - E_{P_c} = \frac{0.059}{n} (V) \quad (2.5)$$

$$\frac{I_{P_a}}{I_{P_c}} = 1 \quad (2.6)$$

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

$$I_P = 0.269 A n^{3/2} D^{1/2} C_R K_S V^{1/2} \quad (2.7)$$

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

$$I_P = 0.299 A n (\alpha n)^{1/2} D_R^{1/2} C_R V^{1/2} \quad (2.8)$$

K_S : Constante de vitesse, α : Coefficient de transfert, D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C : Concentration, V : Vitesse de balayage ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$), A : Aire de l'électrode (cm^2), et n : Nombre d'électrons.

2.4.3. Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes

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

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

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

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

$$N_i = Q/nF$$

Le courant I étant la quantité d'électricité par unité de temps (t), la vitesse globale de réaction électrochimique V_{globale} ($\text{mole. s}^{-1}\text{cm}^2$) peut être définie par la relation :

$$V_{\text{globale}} = \frac{I}{nFA} = \frac{J}{nF} = K_a C_R - K_c C_O \quad (2.9)$$

Avec

J : la densité de courant. ($A \cdot cm^{-2}$);

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

K_a et K_c : constant de vitesse ($cm \cdot s^{-1}$) et ;

C_R et C_O : concentration Red et Ox ($mole \cdot cm^{-3}$).

2.4.4. Facteurs influençant la vitesse de la réaction électrochimique

Considérons une réaction électrochimique globale $Ox + ne \Leftrightarrow Red$ que l'on peut décomposer en une série d'étapes à l'issue desquelles l'espèce dissoute Ox, est réduite en l'espèce Red « **Figure 2-6** » En générale, le courant (ou la vitesse de la réaction électrochimique) dépend de la vitesse de processus [19] tels que :

- Le transfert électronique (transfert de charge) : c'est-à-dire le transfert des électrons de l'électrode vers les espèces électroactives ou inversement. Décrit par la loi de Butler-Volmer, ce phénomène implique que le courant évolue de façon exponentielle en fonction de la surtension appliquée à l'électrode de travail. Il dépend de la nature de l'électrode de travail.
- Le transfert de matière : c'est-à-dire le transport des espèces électroactives vers l'interface électrode-électrolyte. Ce transport a lieu par diffusion et il est décrit par les lois de Fick. Il en découle que le courant est proportionnel à la concentration en solution de l'espèce électroactive si la couche de diffusion est d'épaisseur constante (régime de diffusion stationnaire). En revanche, le courant décroît en $t^{-1/2}$ dans le cas d'un régime de diffusion naturelle (loi de Cottrell) car l'épaisseur de la couche de diffusion est variable [20].

- Les réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert électrochimique, il peut s'agir de processus homogènes tel que des protonations ou dimérisations ou de processus hétérogènes tel que des décompositions catalytiques à la surface d'électrode.
- D'autres réactions chimiques à la surface d'électrode, telle que l'adsorption, désorption ou cristallisation (électrodéposition) [21].

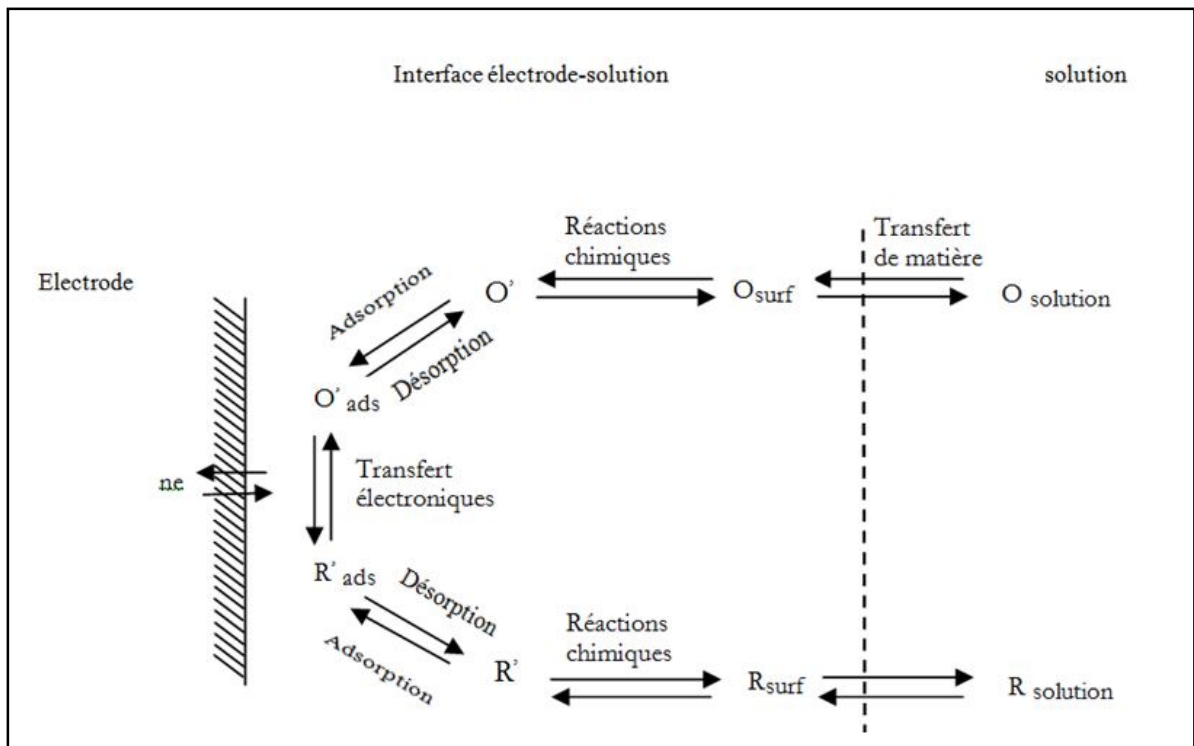


Figure 2-6 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique générale [21].

2.4.5. Application de la voltampérométrie cyclique dans le domaine de capteur chimique

La voltampérométrie cyclique s'applique avantageusement dans le domaine de capteurs chimique car elle permet d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu [22], et aussi pour fonctionnaliser la surface d'électrode de travail par électro-greffage (par exemple électro-greffage de sel de diazonium sur la surface d'électrode [23,24]. Cette technique non invasive qui ne requiert pas d'instrumentation complexe permettant des applications courantes en laboratoire.

Il est possible d'employer cette technique non seulement pour caractériser le comportement et les propriétés des différentes couches fonctionnalisées sur la surface d'électrode de travail, mais également comme un moyen de transduction pour la détection des molécules cibles comme les métaux lourds [25,26], le brome[27]l'hydrazine [28], les nitrites[29], et ainsi que le phénol [30].

2.5. Voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV)

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

Le signal mesuré est la différence $\Delta I = I_c - I_f$ entre les courants mesurés à la fin de chaque montant, I_c (courant capacitif à t_1) et pulse descendant de l'onde carrée, I_f (courant faradique à t_2) voire « **figure 2-8**».

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

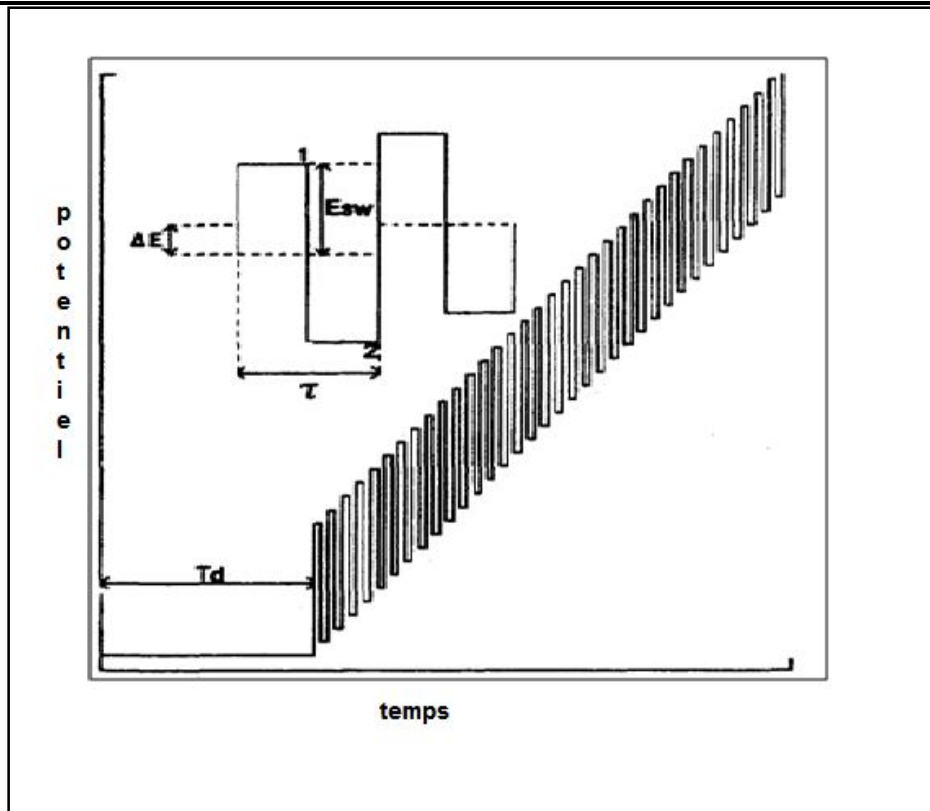


Figure 2-7 : Variation de potentiel en fonction du temps d'un voltammogramme à onde carrée[31].

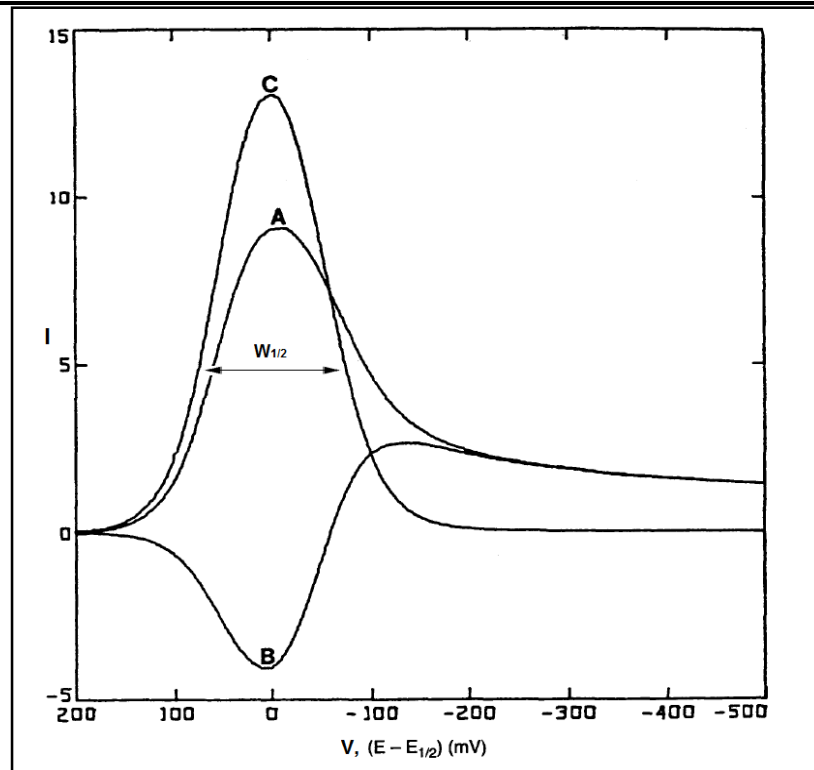


Figure 2-8 : Voltammogramme à onde carrée pour un système réversible, I_c , I_f et ΔI représentent respectivement, le courant aller(A), le courant retour(B) et le rapport entre les deux courants I_c , I_f (C) [32].

Dans le cas d'un système réversible, le courant différentiel δI_p est proportionnel à la concentration des analytes correspondants selon l'équation (2.10) :

$$\delta I_p = nFC \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \text{ Avec } \Omega = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT}\right) \quad (2.10)$$

Avec

δI_p : Le courant différentiel (A) ;

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

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

ΔE : L'amplitude du signal carré (V).

Dans le domaine de fréquences où le système peut être considéré comme réversible (δI_p proportionnel à la concentration des analytes) et pour de faibles amplitudes de potentiel, la courbe obtenue présentée en « **Figure 2-8** » a une forme gaussienne et la largeur à mi-hauteur du pic $W_{1/2}$ est définie par la relation suivante :

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad (2.11)$$

A partir de cette mesure réalisée sur un pic isolé, il est possible de déterminer le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique d'une manière plus précise qu'en voltampérométrie cyclique [32].

2.5.1. Application de la voltampérométrie différentielle à onde carrée

La voltampérométrie à onde carrée (SWV) a été utilisée pour la caractérisation électrochimique. Elle est une méthode rapide, précise et rentable, cette technique est très importante pour la détection sélective et sensible des ions du Zinc dans des échantillons réels: des échantillons d'eau [33, 34], des extraits de cendres volantes et des eaux minérales [35], de l'eau minière [36], des repas [37], des eaux usées [38, 39], de l'eau, des aliments et des échantillons pharmaceutiques [40].

2.6. Méthode de caractérisation des produits composant la membrane sélective

Des trois composants de la membrane sélective de nitrate - polymère, plastifiant et ionophore seul l'ionophore est synthétisé au laboratoire. Cette partie abordera les méthodes de caractérisation effectuées.

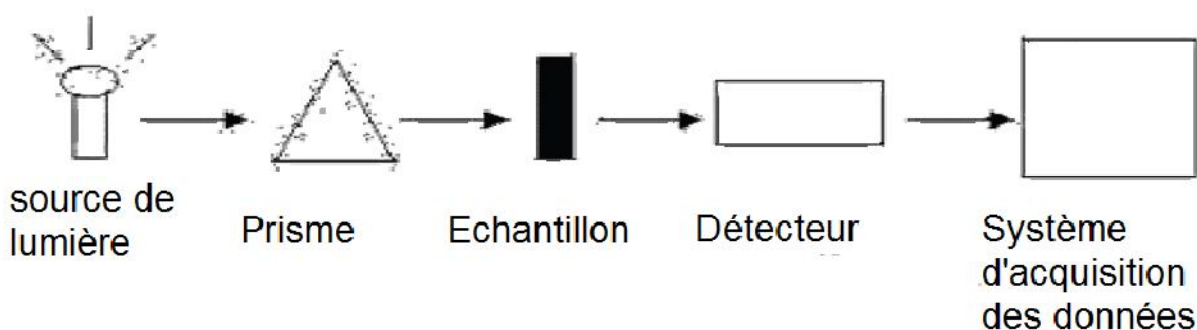
2.6.1. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans l'infra rouge est lié à la variation de l'énergie de

vibration moléculaire. Cette vibration implique une variation du moment dipolaire. Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celles du visible et inférieures à celles des ondes radio-ultracourtes.

En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour les chimistes est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent $100\text{ }\mu\text{m}$, sont absorbées par les molécules en modifiant leur énergie de rotation.

Cette absorption est quantifiée. En revanche, les longueurs d'ondes comprises entre 1 et $100\text{ }\mu\text{m}$ correspondent à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires. Ces transitions sont aussi quantifiées mais le spectre de vibration présentera des bandes plus larges du fait qu'à chaque transition d'énergie de vibration peuvent s'associer divers transitions d'énergie de rotation [41]. Ce spectrophotomètre comporte cinq parties principales, comme est montré au niveau de ce Schéma.



2-9 : Dispositif de l'infrarouge.

2.6.2. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus

ou moins denses, ils sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés.

2.6.3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (2.12)$$

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de BEERLAMBERT qui s'exprime par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-2.3\epsilon lc} \quad (2.13)$$

L'absorbance: $A = \log(I/I_0) = \epsilon lc$

Où :

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

l: Longueur de la cuve en cm.

c : Concentration du milieu mol/l.

I et I_0 : Intensité du rayonnement respectivement avant et après le passage dans le milieu absorbant.

2.7. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous détaillons les techniques électrochimiques d'analyse.

Ces techniques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en œuvre, elles peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre contrôlé et mesuré, seules les techniques utilisées ont été détaillées (La voltampérométrie cyclique (VC) et la voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV)).

La principale propriété de la VC est sa capacité de donner des informations qualitatives sur une réaction d'oxydo-réduction produite à l'interface de l'électrode. La SWV a été utilisée pour caractériser électrochimiquement les surfaces des capteurs. Elle est rapide, précise et très importante pour la détection sélective et sensible des ions du Nitrates dans des échantillons des eaux de rivières.

Le principal avantage de la SWV est de permettre la variation du potentiel à des vitesses de balayage beaucoup plus élevées et aussi d'améliorer la sensibilité avec des limites de détection très faibles.

La deuxième partie de ce chapitre a permis de valider, par l'intermédiaire de méthodes de caractérisation FTIR, DRX et la spectroscopie UV visible la fonctionnalisation des membranes polymériques plastifiées associée à un ionophore spécifique.

Références bibliographiques de chapitre 02

- [1] Peter T. Kissinger, Ph.D. Adrian W. Bott, Ph.D. , and , Bioanalytical Systems, Inc., 2701 Kent Avenue, West Lafayette, Indiana 47906 USA pete@bioanalytical.com awb@bioanalytical.com Ele
- [2] K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley: New York, 1988.
- [3] P. J. F. Harris †, “Fullerene-related structure of commercial glassy carbons,” *Philos. Mag.*, 84, no. 29, pp. 3159–3167, 2004.
- [4] R. L. McCreery, “Carbon Electrodes: Structural Effects on Electron Transfer Kinetics”, in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1991, Vol. 17-221.
- [5] R. L. McCreery, “Electrochemical Properties of Carbon Surfaces”, in *Interfacial Electrochemistry*, A. Wieckowski, Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1999, pp. 631–647.
- [6] P. J. F. Harris, *Philos. Mag.* **84**, 3159 (2004).
- [7] G. M. Jenkins, K. Kawamura, *Nature* **231**, 175 (1971).
- [8] A. Bard and L. Faulkner, " Electrochemical methods: Fundamentals and applications", John Miley & sons, Inc. 2001.
- [9] Z. Borkowska et al, "Double layer structure at the mercury/N-methylformamide interface", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 124, 1981, pp. 263-275.
- [10] A.M. Bond, "Techniques and procedures for polarography in anhydrous hydrogen fluoride: Fabrication of a teflon DME by electrical discharge", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 39, 1972, pp.137-146.

Weng DF, Wang BW, Wang ZM, Gao S (2011) *Cryst Eng Comm* 13:4683.

- [11] C. Lamy, P. Malaterre, "Analyse théorique du fonctionnement et de la stabilité d'un système potentiostatique a large bande passante avec correction automatique de chute ohmique", J. Electroanal. Chem., Vol. 32, 1971, pp.137-151.
- [12] J. Tacussel, "Facteurs déterminant le temps de réponse d'un potentiostat. Technique nouvelle pour la mise en œuvre de la méthode de la "préimpulsion" potentiostatique", J. Electrochim. Acta., Vol. 11, 1966, pp.437-447.
- [13] D. Arvid Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, "Principes d'analyse instrumentale, traduction et révision scientifique de la 5^{ème} édition américaine par Claudine Buess-Herman et Freddy Dumont", (Université libre de Bruxelles), 2003 p.655.
- [14] J. E. B. Randles, "A cathode ray polarograph", Trans. Faraday Soc., Vol. 44, 1948, p.327.
- [15] Ševčík, Collect. Czech, "Oscillographic polarography with periodical triangular voltage", Chem. Commun., Vol. 13, 1948, pp. 349-377. <https://doi.org/10.1135/cccc19480349>.
- [16] P. Delahay, "Unified Theory of Polarographic Waves1", J. Am. Chem. Soc., Vol. 75(6), 1953, pp. 1430–1435.
- [17] H. Matsuda, Y. Ayabe, "The theory of the cathode-ray polarography of Randles-Sevcik, Zeitschrift fuer Elektrochemie and Angewandte Physikalische Chemie", Z. Electrochem., 59, 1955, pp. 494-503.
- [18] R. S. Nicholson, and Irving. Shain, "Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems", Anal. Chem., Vol. 36 (4), 1964, pp 706–723.
- [19] Sébastien DELILE, "Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces d'explosifs par concentration en milieu liquide", Thèse de doctorat de l'université François

– Rabelais de Tours, 2013, p. 49.

[20] Bard and L. Faulkner, "Electrochemical methods: Fundamentals and applications", John Wiley & sons, Inc. 2001.

[21] G.CAUQUIS et D.SERVE,

[22] "Quelques observations R. BOURGEOIS et A. DELAY, relatives aux voltammétries sur électrode de carbone vitreux dans les milieux aprotiques", J. Electroanal. Chem., Vol. 34, 1972, pp. A1-A6. "Contribution de la voltammétrie à l'étude du comportement électrochimique, sur électrode de mercure, de certains ortho- et para-nitrophenylazobenzenes", Electrochim. Acta, Vol. 22(8), 1977, pp. 857-865.

[23] N. Zehani, P. Fortgang, M. S. Lachgar, A. Baraket, M. Arab, S. Dzyadevych, R. Kherrat, N. Jaffrezic-Renault, "Highly sensitive electrochemical biosensor for bisphenol A detection based on a diazonium-functionalized boron-doped diamond electrode modified with a multi-walled carbon nanotube-tyrosinase hybrid film", Biosens. Bioelectron., Vol. 74, 2015, pp. 830–835.

[24] Z. Üstündağ, A. Osman Solak, "EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization", Electrochim. Acta, Vol. 54(26), 2009, pp. 6426–6432.

[25] N. Ruecha, N. Rodthongkum, D. M. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, C. S. Henry, "Sensitive electrochemical sensor using a graphene–polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II)", Anal. Chim. Acta, Vol. 874, 2015, pp. 40–48.

[26] M. Yüce, H. Nazır, G. Dönmez, "Using of *Rhizopus arrhizus* as a sensor modifying

- component for determination of Pb(II) in aqueous media by voltammetry", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2010, pp. 7551–7555.
- [27] W. Zhang , J. Yin , F. Min , L. Jia, D. Zhang, Q. Zhang, J. Xie , "Cyclic voltammetry analysis of copper electrode performance in Na₂WO₄ solution and optical property of electrochemical synthesized CuWO₄ nanoparticles", *J. Alloys and Compounds*, Vol. 690, 2017, 221-227.
- [28] B. Bennett, J. Chang, A. J. Bard, "Mechanism of the Br₂/Br⁻ Redox Reaction on Platinum and Glassy Carbon Electrodes in Nitrobenzene by Cyclic Voltammetry", *Electrochim. Acta*, Vol. 219, 2016, pp. 1–9.
- [29] H. Heydari, M. B. Gholivand , A. Abdolmaleki, "Cyclic voltammetry deposition of copper nanostructure on MWCNTs modified pencil graphite electrode: An ultra-sensitive hydrazine sensor", *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 66, 2016, pp. 16–24.
- [30] Terbouche , S. Lameche, C. Ait-Ramdane-Terbouche, D. Guerniche , D. Lerari, K. Bachari, D. Hauchard , "A new electrochemical sensor based on carbon paste electrode/Ru(III) complex for determination of nitrite: Electrochemical impedance and cyclic voltammetry measurements", *Measurement* , Vol. 92, 2016, pp. 524–533.
- [31] B. Idbelkas, D. Takky, "Traitement électrochimique d'eaux usées chargées de phénol : étude comparative sur des électrodes de dioxyde de plomb et de platine", *Ann. Chim. Sci. Mat.*, Vol. 26 (2), 2001, pp. 33-44.
- [32] Joseph WANG, "Analytical electrochemistry, Second Edition", Wiley-VCH; 2000, pp 72,73
- [33] J. M. Zen, D. M. Tsai, H.H. Yang , "Sensitive Determination of Zinc(II) in Real Samples Using a Poly(4-vinylpyridine)/Mercury Film Electrode, Sensitive Determination of Zinc(II) in Real Samples Using a Poly(4-vinylpyridine)/Mercury Film Electrode", *Chinese Chemical Society*, Vol. 50, 2003, pp. 375-380.

- [34] L. Tang, X. Dai, K. Zhong, D. Wu, X. Wen, "A novel 2, 5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole derived fluorescent sensor for highly selective and ratiometric recognition of Zn^{2+} in water through switching on ESIPT", *Sens. Actuators B* vol. 203, 2014, pp. 557–564. *Sens. Actuators B*, Vol. 203, 2014, pp. 557–564.
- [35] Królicka, A. Bobrowski, "Employing a magnetic field to amplify zinc signal obtained at bismuth film screen-printed electrodes generated using dual bismuth precursor", *Electrochim. Acta*, Vol. 187, 2016, pp. 224–233.
- [36] S. Uba, B.R. Horrocks, A. Uzairu, M.S. Sallau, H. Abba, "Comparative Studies of Heavy Metals in Mine Water by Square Wave Stripping Voltammetry and Atomic Spectroscopy", *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, Vol. 4, 2014, pp. 417-429.
- [37] C. Locatelli, "Heavy Metals in Matrices of Food Interest: Sequential Voltammetric Determination at Trace and Ultratrace Level of Copper, Lead, Cadmium, Zinc, Arsenic, Selenium, Manganese and Iron in Meals", *Electroanal.*, Vol. 16, 2004, pp. 1478–1486.
- [38] M. Á.G. Rico, M. Olivares-Marín, E.P. Gil, "A Novel Cell Design for the Improved Stripping Voltammetric Detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) on Commercial Screen-Printed Strips by Bismuth Codeposition in Stirred Solutions", *Electroanal.*, Vol. 20, pp. 2608–2613.
DOI: 10.1002/elan.200804360
- [39] M. Hosseini, S.D. Abkenar, M.R. Ganjali, F. Faridbod, "Determination of zinc(II) ions in waste water samples by a novel zinc sensor based on a new synthesized Schiff's base",
-

Mater. Sci. Eng., Vol. 31, 2011, pp. 428–433.

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

[41] D. R. BROWNING. Methodes Spectroscopiques. Masson. Paris. 1974.

Chapitre 03

L'ELABORATION ET L'EFFICACITE D'UN NOUVEAU CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE BASE SUR UNE ELECTRODE DE CARBONE VITREUX (CV) MODIFIEE POUR LA DETECTION DES NITRATES DANS L'EAU

3.1. Introduction

Le contenu de ce chapitre s'adresse à l'objectif qui vise à décrire la synthèse d'un nouveau ionophore ainsi que l'élaboration et l'efficacité d'un nouveau capteur électrochimique basé sur une électrode de carbone vitreux (CV) modifiée pour la détection des nitrates dans l'eau. Pour y arriver, plusieurs analyses seront faites en solutions préparées en laboratoire.

La voltamétrie cyclique (CV) et la voltamétrie à onde carré ont été utilisées pour la caractérisation du capteur sélectif élaboré.

La première série de résultats servira à étudier la sensibilité du capteur ainsi que son domaine de réponse en concentration dans des conditions réelles. Comme des variations sont attendues entre l'électrode potentiométrique qui a inspiré le capteur électrochimique et celui-ci, une analyse utilisant un capteur portant une membrane à un nouveau ionophore synthétisé (H₂mela)ClCuCl₅-CV permettra d'évaluer l'apport de chaque composante sur la mesure par la méthode de square wave en solution.

La deuxième série de résultat vise l'étude de la sélectivité du senseur par l'utilisation de

solutions de différents sels.

L'ensemble de la présentation des résultats sera intercalé de discussions sur l'interprétation de ceux-ci de manière à mettre de l'avant le cheminement menant d'une analyse à l'autre ainsi que l'évolution de la compréhension du capteur entre chacune d'elle.

3.2. Experimentales

3.2.1. Appareillages

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiomètre/galvanostat SP 300 et du logiciel EC-Lab pour le traitement des données et le contrôle des expériences. Ce potentiostat est doté d'un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa. Le montage électrochimique est représenté par « la **Figure 3-1** ».

Une cellule à trois électrodes a été utilisée pour étudier le comportement électrochimique de la molécule cible par la technique de la voltamétrie cyclique et SWV.

Une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.

Une électrode de référence dont le potentiel est constant et connu ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.

Une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode qui permet de boucler le circuit électrique dans la cellule électrochimique.

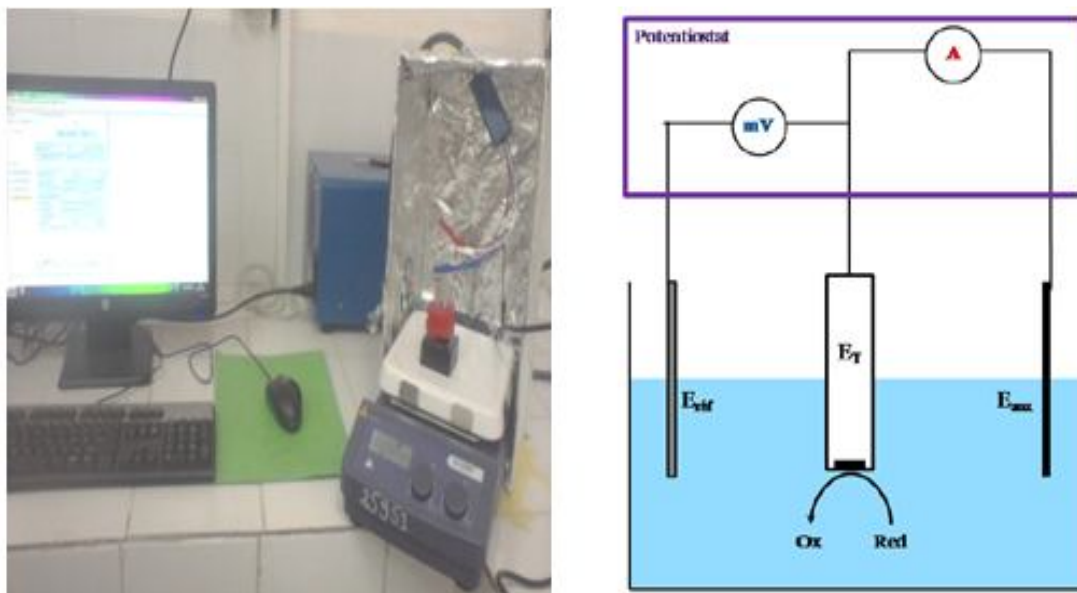


Figure 3-1: Montage expérimental potentiostatique à trois électrodes.

Produits chimiques et réactifs

Dans toute notre étude, pour élaborer notre capteur, nous avons utilisé plusieurs produits chimiques.

Les sels de fonds utilisés sont à base de nitrate de sodium à une concentration de 0,1 M.

La solution tampon utilisée est le tampon acetate /acide acétique à (10 mM; pH= 4,5)

Les réactifs utilisés pour la préparation des tampons sont de qualité analytique et sont commercialisés par Sigma Aldrich.

La solution de ferri/ferrocyanure (99%) à 5 mM est préparée dans le tampon acetate /acide acétique.

3.3. Méthodes et conditions expérimentales

3.3.1. Nettoyage de L'électrodes de carbone vitreux

Avant toute analyse, l'électrode de travail doit être nettoyée. Or, lors de la réalisation de notre travail une électrode de carbone vitreux a été utilisée. Un traitement différent s'avère nécessaire pour chaque manipulation.

En effet l'électrode de carbone vitreux a été nettoyée en trois étapes. Le premier nettoyage consiste à un polissage avec la poudre d'alumine (Al_2O_3 , classent $0,05 \mu\text{m}$) jusqu'à ce qu'une surface de miroir a été obtenue. Ensuite, L'électrode est alors trempée dans l'acétone pendant 10 min sous ultrason et dans le mélange de "piranha" pendant 1 minute respectivement, pour éliminer les micros particules absorbées sur la surface de l'électrode. Après ce traitement, l'électrode est rincée à l'eau distillée.

3.3.2. Elaboration du capteur électrochimique pour la détection des Nitrates dans l'eau

3.3.2.1. Synthèse de l'ionophore

Le composé $(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6)^{2+} \cdot [\text{CuCl}_5]^- \cdot \text{Cl}^-$ a été synthétisé en préparant séparément une solution d'eau-ethanol chaude (1:1, 10 ml, 60°C) de mélamine (mmol 1,5) et d'une solution aqueuse (10 ml) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mmol 3). On ajoute quelques gouttes de la solution saline métallique à la solution chaude de melamine dans un rapport molaire de 2:1 et remuée pendant 30 minutes jusqu'à ce qu'une solution Presque Claire a été obtenue. Après le refroidissement du mélange à la température ambiante, elle a été filtrée à fin d'enlever n'importe quelle quantité de matériel insoluble et alors gardée pour s'évaporer à la température ambiante pour mener finalement à la croissance des cristaux comme un bloc bruns après plusieurs semaines. Les

cristaux du composé susmentionné ont été alors rassemblés et séchés en air [1].

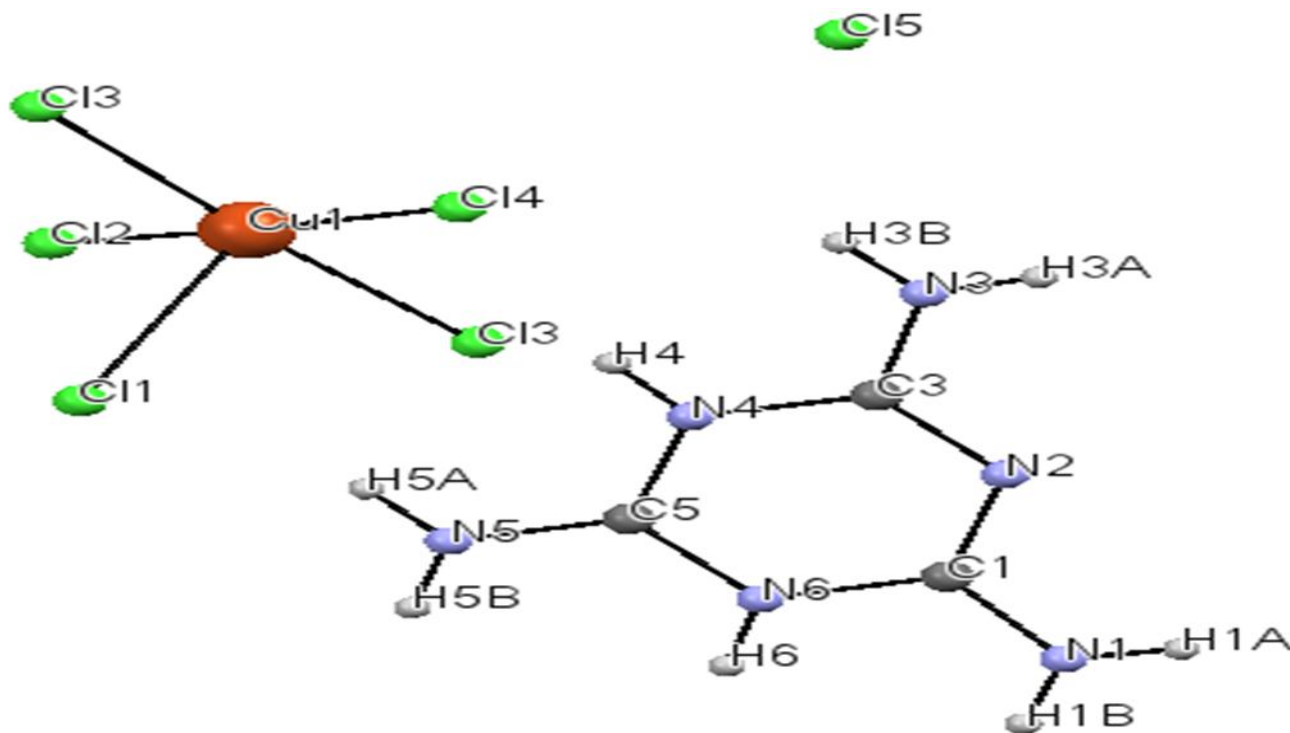


Figure 3-2 : Représentation structurale de l'ionophore –melaminium chloride pentachlorocuprate-utilisé dans la membrane.

3.3.2.2. Préparation de la membrane

La membrane sélective est préparée par pourcentage massique (% m/m) des composants.

Le polymère représente 33 m/m, L'ionophore représente 4 % m/m. Le plastifiant est le composé avec le plus de masse en présence à 67 % m/m. Trois plastifiants ont été utilisés, le nitrophényloctyl éther, Dioctyl sebecate, DBP de Sigma-Aldrich. Mélangés dans une fiole, les éléments composant la membrane sont dissous dans du tétrahydrofurane (THF) sec. Un millilitre de THF est utilisé pour 100 mg de composants de membrane. La membrane dissoute est agitée à la température de la pièce par un agitateur magnétique, puis dégazée et homogénéisée à l'aide d'un bain sonore.

3.3.2.3. Préparation du capteur

L'électrode de carbone vitreux a été manuellement poli avec la poudre d'alumine (Al_2O_3 , classent $0,05 \mu\text{m}$) jusqu'à ce qu'une surface de miroir a été obtenue. Ensuite l'électrode a été laissée en acétone pour 5 minutes et dans le pyranah pour 2 minutes, respectivement, pour éliminer les micros particules absorbées sur la surface de l'électrode. $15 \mu\text{L}$ de la membrane préparée a été déposé sur la surface de l'électrode puis a été laissé sécher en air libre pendant 12 heures.

3.4. Résultats et discussion :

3.4.1. Caractérisation de l'ionophore :

3.4.1.1. FTIR

Le spectre de FT-IR du chlorure de pentachlorocuprate de melaminium est représenté dans « **la Figure 3-2** ».

Les différentes fréquences vibratoires observées dans le spectre de FT-IR du composé mentionné, avec des assignations des fréquences correspondantes sont indiquées dans « **le tableau- 1** », et sont basés sur une comparaison des éventails d'IR d'autres composés melaminium-contenants [2-5]. La région $4000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ se compose de deux bandes d'absorption d'IR caractéristiques des groupes du -NH_2 appartenant au cation de mélamine aussi bien que les deux groupes du -NH^+ de la triazine sonnent [6-8]. Ainsi, la bande d'absorption au 3350 cm^{-1} est assignée à la liaison (NH) asymétrique.

Considérant que, l'absorption observée à 3127 cm^{-1} résulte de l'étirage symétrique du $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$, deux autres vibrations caractéristiques de NH apparaissent au 1694 cm^{-1} à 1664 cm^{-1} ,

attribuées aux modes de recourbement du δ (NH) (asymétrique et symétrique, respectivement). Ces larges bandes sont décalées à de plus hautes fréquences comparées à d'autres dérivés semblables à la mélamine (habituellement de 1670 et de 1600 cm^{-1} , respectivement) indiquant que ces groupes sont impliqués dans la formation des liaisons hydrogène [9] de différentes forces. Ceci est conforme aux observations des H-liens dans la structure cristalline du composé mentionné au moyen des résultats de diffraction des rayons X de simple-cristaux [10]. La région de vibrations au-dessous de 350 cm^{-1} peut être assignée selon des chlorocuprates (II) contenant des composés de la littérature [11,12]. Par conséquent, la bande observée à 230 cm^{-1} provient du cuivre-chlore étirant le mode associé aux liens de Cl-Cu [5,13,14]. Nos données obtenues par la spectroscopie de FT-IR sont conformes parfaitement aux résultats de l'analyse de diffraction des rayons X des sels de mélamine basés sur une série d'acides inorganiques (sulfate de melaminium [15], tetrachlorocuprate de melaminium [16], etc.) et d'acides organiques (tartrate de melaminium [29], BRI de melaminium (oxalate d'hydrogène) [17], acide pyromellitique de mélamine [18], 4-Hydroxybenzenesulfonate [19], etc.).

Ces sels sont caractérisés par la formation des cations diprotonés de melaminium .

Dans tous les cas, les cations de melaminium et les anions organiques/inorganiques sont réunis par des interactions de liaison-hydrogen.

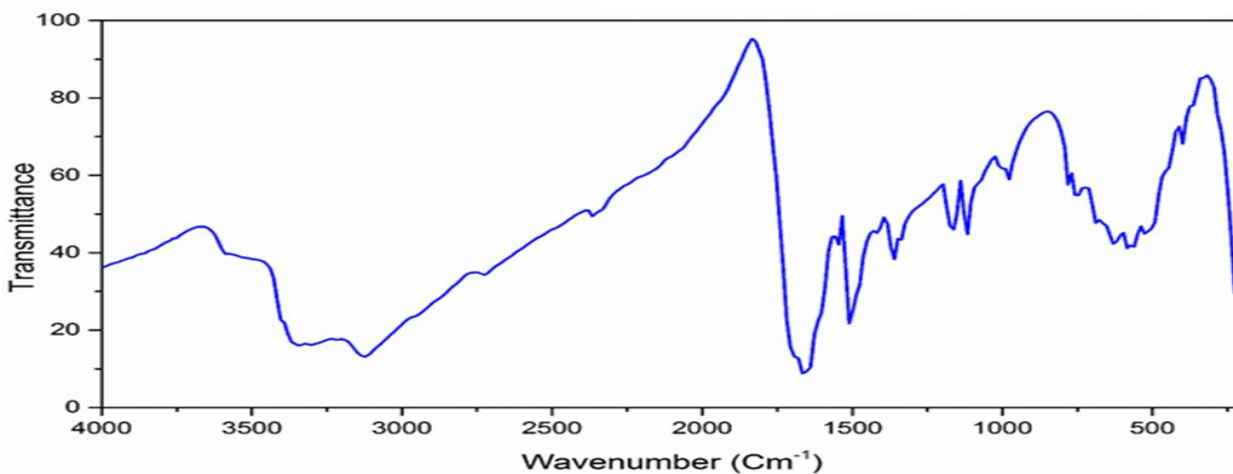


Figure 3-3 : Le spectre FT-IR de l'ionophore $(H_2mela)ClCuCl_5$

Tableau 3-1 : Attribution des bandes d'absorption FT-IR pour l'ionophore $(H_2mela)ClCuCl_5$.

Absorption (cm^{-1})	Bandes de vibration
3350 (s, br)	$\nu_{as}(N-H)$ étirement asymétrique
3127 (s, br)	$\nu_s(N-H)$ étirement asymétrique
1694 (vs, br)	$\delta_{as}(N-H)$ flexion asymétrique
1664 (vs, br)	$\delta_s(N-H)$ flexion asymétrique
1503 (s, sh)	$\nu_{as}(C-N)$ étirement asymétrique des groupes latéraux
1365 (m, sh)	$\nu(C=N)$ étirement de l'anneau
1167 (m, sh)	$\nu_s(C-N)$ étirement asymétrique des groupes latéraux
1116 (m, sh)	$\rho(N-H)$ bascule des groupes latéraux
982 (w, sh)	Vibration de l'anneau de triazine
230 (vs, sh)	$\nu(Cu-Cl)$ élongation

(vs : very strong, s : strong, m : medium, w : weak, sh : sharp, br : broad).

3.4.1.2. Diffraction des rayons X

La structure monocristalline aux rayons X du composé a été déterminée par un cristal semblable à un bloc brun foncé sur un diffractomètre CCD X α diffraction Oxford avec un tube scellé à focale fine et un rayonnement Mo K α monochrome ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) à l'aide de φ et ω effectuée un balayage à 170 K dans la gamme de $3,6 \leq \theta \leq 31,8^\circ$. Les conditions expérimentales utilisées pour la collecte des données sur un monocristal sont indiquées dans « **le tableau 3-1** ».

La détermination des cellules unitaires des données a été effectuée à l'aide du programme CrysAlis [20]. Un total de 8961 réflexions a été collecté, dont 2855 réflexions étaient indépendantes et 2044 réflexions avec $I > 2\sigma(I)$. La structure a été résolue par des méthodes directes en utilisant le programme SIR2008 [21] et elle a été affinée par la technique des moindres carrés en matrice complète sur F2, incluant toutes les réflexions avec le programme SHELXL-2013 [22].

Les deux logiciels étaient inclus dans le logiciel de cristallographie WingX [23].

Les raffinements ont convergé vers un facteur R conventionnel de 0,033 et un coefficient wR de 7,8%.

Les pics maximum et minimum dans la synthèse finale de différence de Fourier étaient de 0,86 et -0,61 e \AA^{-3} .

La représentation structurale du complexe a été dessinée avec MERCURY [24].

Tableau 3-2 :Crystal et données expérimentales.

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_6\text{Cl}_6\text{Cu}$	$Z = 4$
$M_r = 266.27$	$F(000) = 534$
Monoclinic, $P2_1/m$	$D_x = 2.018 \text{ Mg m}^{-3}$
Mo K α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\theta = 3.6\text{--}31.8^\circ$
$a = 5.6947 (6) \text{ \AA}$	$\mu = 2.18 \text{ mm}^{-1}$

$b = 14.9784 (14) \text{ \AA}$	$T = 170 \text{ K}$
$c = 10.2898 (11) \text{ \AA}$	$\beta = 93.089 (9)^\circ$
$V = 876.42 (16) \text{ \AA}^3$	$0.1 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$
8961 measured reflections	$h = -8 \rightarrow 8$
2855 independent reflections	$k = -21 \rightarrow 21$
2044 reflections with $I > 2\sigma(I)$	$l = -8 \rightarrow 15$
$R_{\text{int}} = 0.052$	
Refinement on F^2	Least-squares matrix: full
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.033$	$S = 0.99$
$wR(F^2) = 0.078$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0355P)^2]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.003$	
2855 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.86 \text{ e \AA}^{-3}$
121 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.61 \text{ e \AA}^{-3}$

3.4.2. Caractérisation de la surface par la Voltamétrie Cyclique

L'électroactivité du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a été étudiée par voltampérométrie cyclique entre $-0,2 \text{ V}$ et $0,6 \text{ V}$ sur une électrode de carbone vitreux nue et modifiées, dans une solution aqueuse de $0,1 \text{ M KCl}$ en présence du couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($5/5 \text{ mM}$).

« **La Figure 3-4** » montre les voltampérogrammes cycliques de ferricyanure de : (a) CV nue, (b) $(\text{H}_2\text{mela})\text{ClCuCl}_5\text{-CV}$. Sur l'électrode nue, les pics en oxydation et en réduction de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ sont visibles à $0,22 \text{ V}$ et $0,13 \text{ V}$, respectivement. On constate que l'intensité de ces pics diminue de façon importante sur les électrodes modifiées.

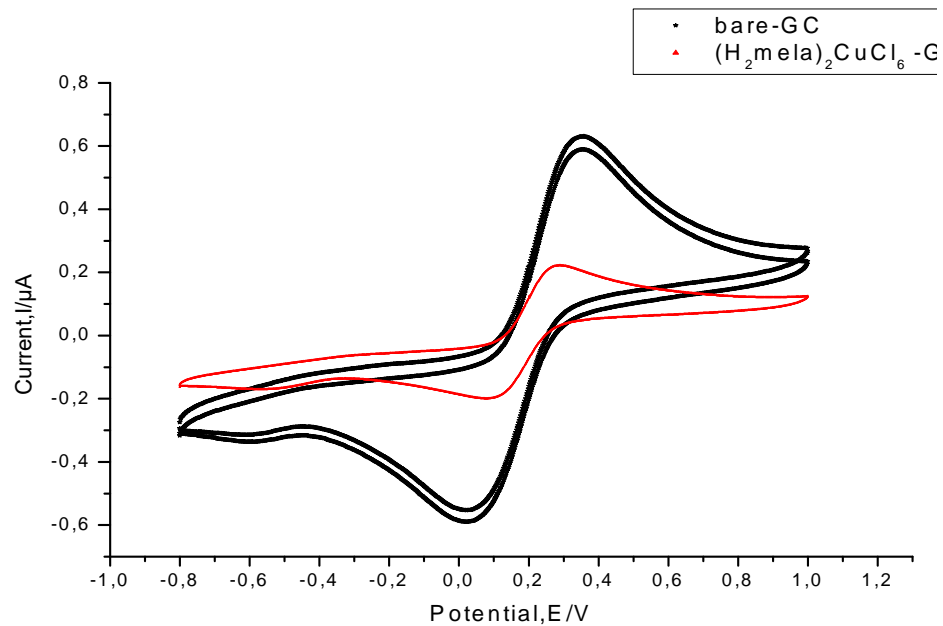


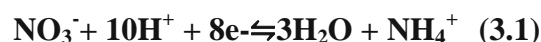
Figure 3-4: Voltampérogrammes cycliques des électrodes de: (a) CV nue, $(\text{H}_2\text{mela})\text{ClCuCl}_5$ -GC CV(capteur), Dans une solution de 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ /0,1 M KCl , vitesse de 50 mVs^{-1} .

3.5. Optimisation des résultats expérimentaux :

3.5.1. L'effet du pH

Comme un environnement acide est exigé pour la détection des nitrates dans l'eau, il est important d'étudier la relation entre le courant et la valeur du pH.

Dans « **la Figure 3-5** », quand le capteur $(\text{H}_2\text{mela})\text{-GC}$ a été placé dans des électrolytes de différentes valeurs du pH (2, 3, 4, 5 et 6 ajustés par 2 M H_2SO_4), le courant varie avec le pH, mais atteint le maximum à pH4. Ceci peut être attribué à la réduction de nitrates exigeant également des ions d'hydrogène pendant que les ions d'hydrogène font la formation de NH_2OH ou de NH_3 , selon l'équation suivante [25] :



Pendant que l'équation ci-dessus montre qu'un environnement acide est exigé parce que les ions d'hydrogène font la formation de NH_2OH ou de NH_3 possible. Cependant, le début des valeurs d'évolution d'hydrogène à pH faible peut interférer l'électroréduction de nitrate en tant que chacun des deux se produisent aux potentiels semblables, ainsi il est très important de choisir la valeur du pH appropriée [26,27].

Le résultat prouve également que l'acidité de l'électrolyte affectera le courant et la forme de la courbe.

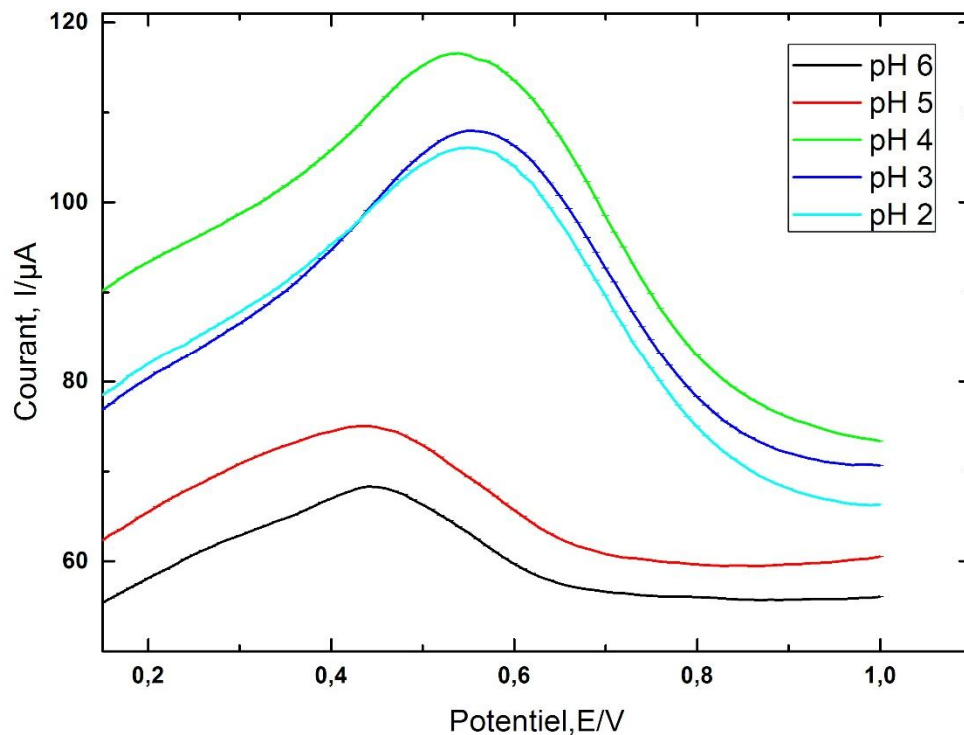


Figure 3-5: Optimisation du pH pour le capteur $(\text{H}_2\text{mela})_2\text{CuCl}_5\text{-GC}$.

3.5.2. Effet du plastifiant

Il est bien établi que le plastifiant joue un rôle essentiel dans l'interprétation de capteur car il est responsable de la solvataion et de la distribution de l'ionophore dans la matrice de membrane, de ce fait commandant la limite de détection [28], affectant la sélectivité et la sensibilité [29]. Le capteur incorporant le chlorure de melaminium pentachlorocuprate-complexe comme ionophore aussi bien que DOS comme plastifiant. Les compositions de membrane et les caractéristiques de réponse de ces capteurs sont récapitulées dans « **le tableau 3-2** ». L'influence du type de plastifiant sur les caractéristiques du capteur a été étudiée à l'aide de trois plastifiants avec différentes polarités et lipophilicités comprenant le DBP ($\epsilon_r = 6,4$, $\log PTLC = 4,45$), le DOS ($\epsilon_r = 3,9$, $\log PTLC = 10,2$) et le NPOE ($\epsilon_r = 23,9$, $\log PTLC = 5,9$). Le plastifiant DOS a produit la sensibilité maximum pour tous les plastifiants. Le DOS a montré de meilleures réponses potentiométriques, c.-à-d. une meilleure sensibilité et linéarités des courbes de calibrage. Il semble que le DOS, avec une basse polarité parmi les plastifiants étudiés, fournisse des conditions plus appropriées pour l'incorporation des ions de nitrate dans la membrane. Le DOS a eu la plus basse LOD, ceci est dû au fait que la membrane n'atteint pas la polarité minimum requière pour améliorer la mobilité et la diffusion des centres actifs, qui est empêchée en même temps, en raison du haut lipophilicité du plastifiant utilisé [30]. Une pauvre sensibilité pour l'électrode plastifiée utilisant NPOE en raison de la constante diélectrique élevée qui exerce un effet négatif sur l'extraction des ions de nitrate [31]. Nous avons utilisé le DOS comme plastifiant dans les expériences suivantes.

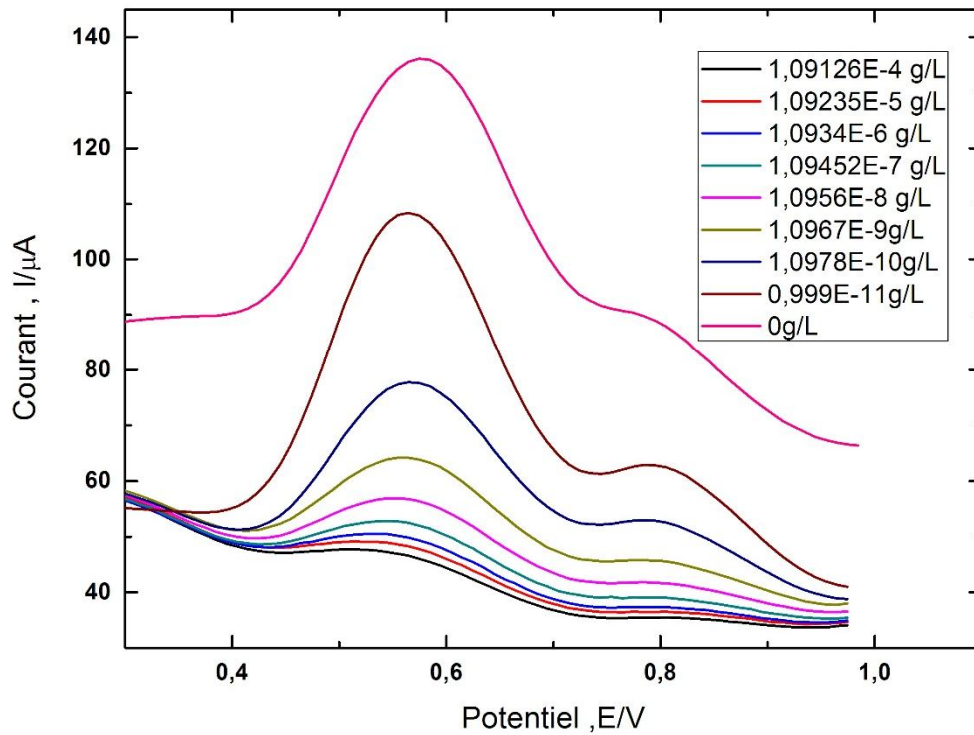


Figure 3-6: Courbe SWV de la sensibilité de capteur ((H₂mela)ClCuCl₅-GC) aux ions NO₃⁻ de concentrations variées entre 0,999.10⁻¹¹ – 1,09126.10⁻⁴ g/L dans le tampon acide acétate/ acide acétique.

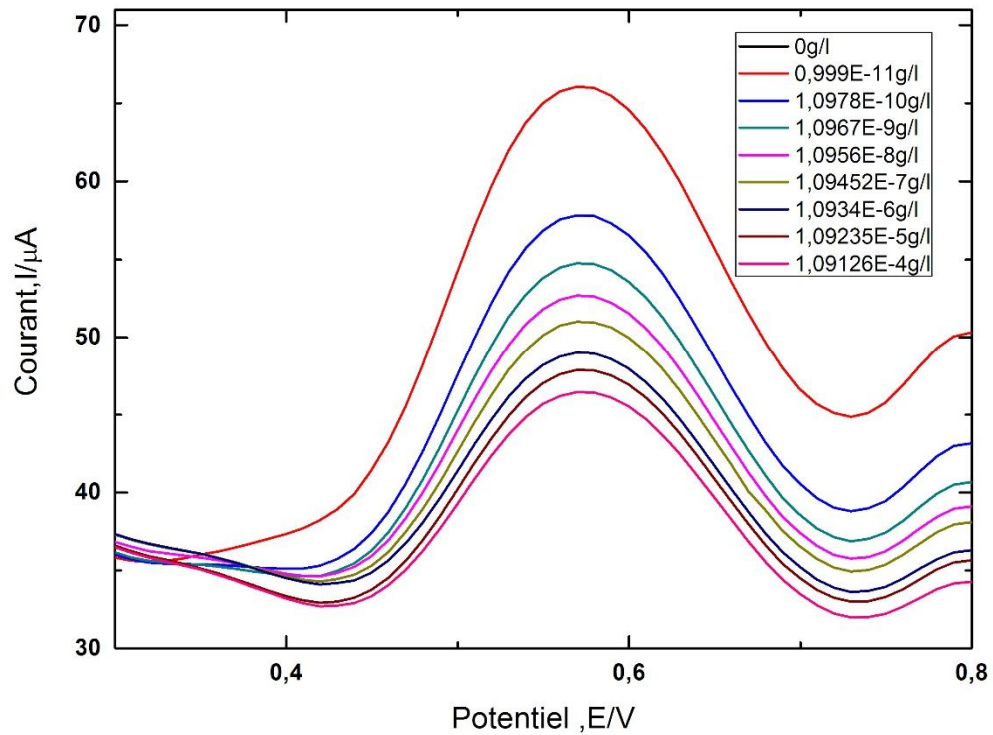


Figure 3-7: Courbe SWV de la sensibilité de capteur ((H₂mela)ClCuCl₅- GC) aux ions NO₃ de concentrations variées entre $0,999 \cdot 10^{-11}$ – $1,09126 \cdot 10^{-4}$ g/L dans le tampon acide acétate/ acide acétique.

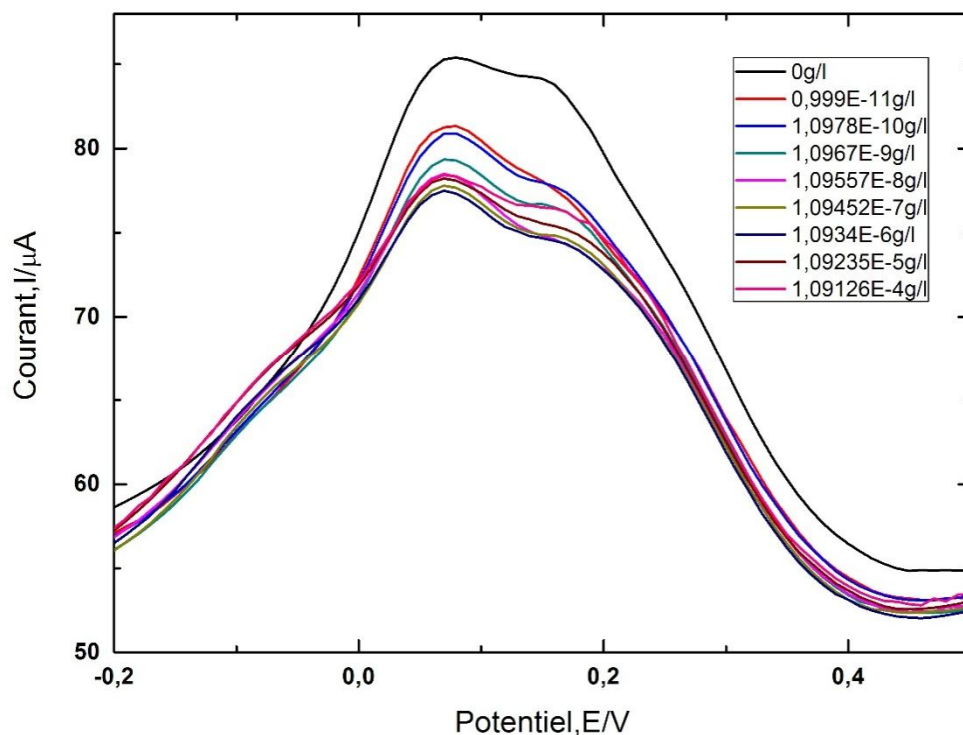


Figure 3-8: Courbe SWV de la sensibilité de capteur ((H₂mela)ClCuCl₅-GC) aux ions NO₃⁻ de concentrations variées entre 0,999.10⁻¹¹– 1,09126.10⁻⁴ g/L dans le tampon acide acétate/ acide acétique.

Tableau 3-3 : la limite de détection (LOD) et la gamme linéaire de capteur (H₂mela)ClCuCl₅-GC avec différents plastifiants.

Plastifiant	coefficient de Corrélation	gamme linéaire (M)	Limite de détection (M)
DOS	0.99	1.2×10 ⁻¹⁰ - 1.2×10 ⁻⁷	1.2 × 10 ⁻¹⁰
DBP	0.98	1.2×10 ⁻⁸ - 1.2×10 ⁻⁶	1.2× 10 ⁻⁸
NPOE	0.94	1.2×10 ⁻⁹ - 1.2×10 ⁻⁷	1.2× 10 ⁻⁹

3.5.3. La sensibilité et la limite de détection du capteur

Dans les conditions optimales, la relation entre le courant et la concentration en ion a été étudiée. Le courant diminue avec l'augmentation de la concentration du nitrate « **la Figure 3-9** ».

Le potentiel maximal de réduction du nitrate était entre (0,4 - 0,8) V et le potentiel maximal ne varie pas avec la variation de la concentration.

La limite de la détection (LOD) calculée à partir des paramètres obtenus atteint $0,999 \cdot 10^{-11} \text{ g.l}^{-1}$

¹.Le résultat montre plus de simplicité et de sensibilité de cette méthode.

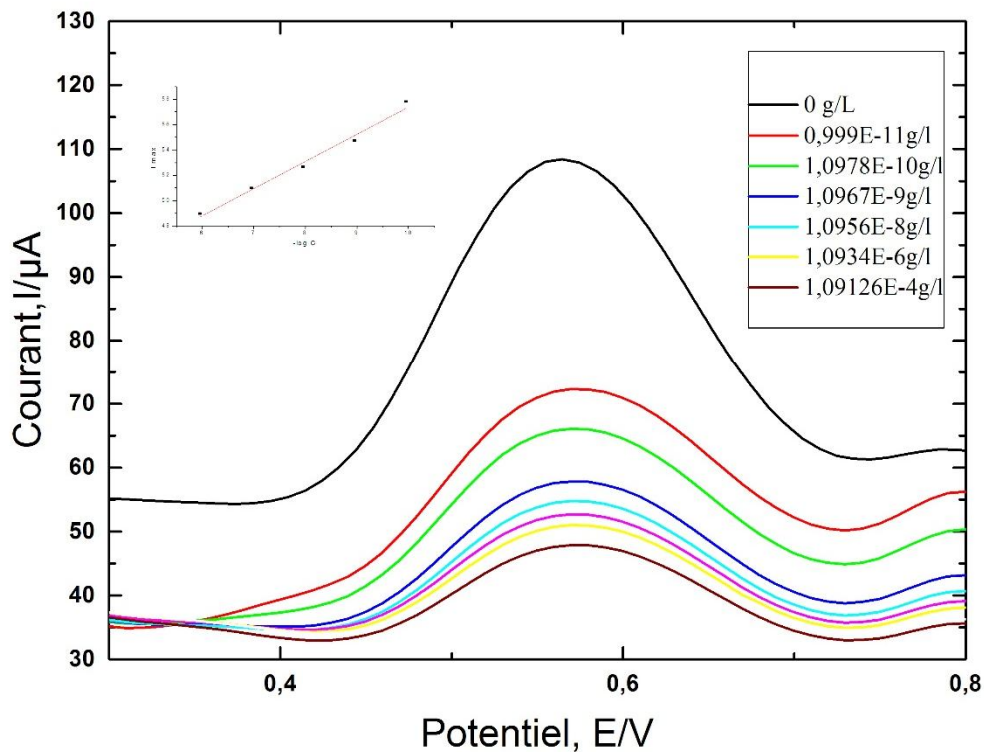


Figure 3-9: Courbe SWV de la sensibilité de capteur ((H₂mela)ClCuCl₅-GC) aux ions NO₃ de concentrations variées entre $0,999 \cdot 10^{-11}$ – $1,09126 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$ dans le tampon acide acétate/ acide acétique.

3.5.4. Comparaison avec d'autre capteur de la littérature

La gamme linéaire et la LOD du capteur (H₂mela)ClCuCl₅-GC ont rivalisé avec les valeurs déjà publié « **Tableau 3-4** » Comme vu le capteur a une (LOD) d'environ $8,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol. L}^{-1}$ avec une gamme linéaire de $9,3 \cdot 10^{-9}$ à $9,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ vers le NO₃. Notre capteur s'avère meilleure que cela des autres capteurs en ce qui concerne les linéarités et la valeur minimum de la limite de

 détection

Tableau 3-4 : la Limite de détection (LOD) et la gamme linéaire de capteur (H₂mela)ClCuCl₅-GC comparé avec les valeurs de la littérature.

Reference	gamme linéaire (M)	Limite de Detection(M)
[32]	$5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-1}$	2.5×10^{-6}
[33]	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	2.3×10^{-5}
[34]	$1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-1}$	1.9×10^{-6}
[35]	$7.5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-1}$	2×10^{-8}
Ce travail	$1.2 \times 10^{-10} - 1.2 \times 10^{-7}$	1.2×10^{-10}

3.5.5. Etude des interférents

À la suite de l'étude de la réponse du capteur en solutions et pour la détermination voltamétrique du nitrate dans l'eau, il y a toujours quelques ions inorganiques communs dans les échantillons d'eau considérés en tant qu'interférents possible dans la détermination du NO₃⁻. La réponse du capteur (H₂mela)ClCuCl₅-GC vers le Cl⁻, SO₄²⁻ et H₂PO₄⁻ à pH 4 a été étudiée à l'aide de la méthode de SWV.

Il reste un point majeur à définir pour évaluer l'efficacité du capteur par mesure de SWV: la sélectivité. Pour en faire l'observation, il sera question d'utiliser un capteur avec une membrane, dans différentes séries de solutions composées de différents sels. Dans le cas présenté, les sels utilisés sont des sels de sodium. Ceci permet de conserver le même contre-ion. La sélectivité sera donc évaluée par la comparaison des courbes de calibrations obtenues par le changement de la nature de l'anion présent en solution « **la Figure 3-10** ».

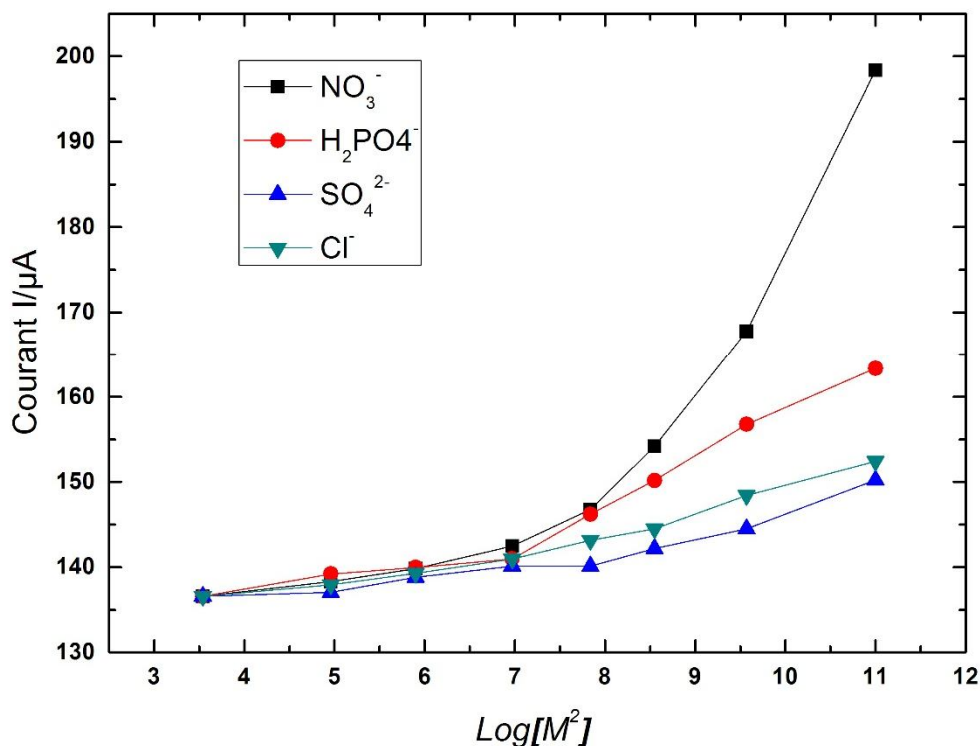


Figure 3-10: Réponses du capteur (H₂mela)ClCuCl₅-GC pour NO₃⁻ vers Cl⁻, SO₄²⁻ et H₂PO₄⁻ dans une solution de sodium acetate/acetic acid à pH = 4.

Le NO₃⁻, le Cl⁻, les SO₄²⁻ et les PO₄⁻ ont été préparés dans un électrolyte d'acétate de sodium /acide acétique dans une gamme de concentration de $0.999 \cdot 10^{-11} \text{ g.L}^{-1}$ - $1,0912 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$ à pH 4 sous agitation. Les résultats de cette étude de la sélectivité sont équivoques.

Le capteur ne montre aucune sélectivité pour l'ensemble des anions utilisés. Le faible écart observé entre les courbes n'est rien de plus que la différence de masse entre les différents anions, Cl⁻ étant toujours la plus faible concentration tandis que SO₄²⁻ et HPO₄²⁻ sont toujours les plus élevés.

Les courbes d'étalonnage des ions de NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ et H₂PO₄⁻ de capteur ont été obtenues à partir de la réponse ampèremétrique. Nous prouvons que la réponse du capteur

(gamme linéaire = $1.0978 \cdot 10^{-10} \text{ g.l}^{-1}$ - $1.0934 \cdot 10^{-6} \text{ g.l}^{-1}$, LOD = $0.999 \cdot 10^{-11} \text{ g.l}^{-1}$) est meilleur que celui du Cl^- (gamme linéaire = $1,09452 \cdot 10^{-7} \text{ g.l}^{-1}$ - $0,9126 \cdot 10^{-4} \text{ g.l}^{-1}$, LOD = $1,0956 \cdot 10^{-8} \text{ g.l}^{-1}$), SO_4^{2-} (gamme linéaire = $1,09452 \cdot 10^{-7} \text{ g.l}^{-1}$ - $1,09235 \cdot 10^{-5} \text{ g.l}^{-1}$, LOD = $1,0956 \cdot 10^{-8} \text{ g.l}^{-1}$) et $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ (gamme linéaire = $1,0978 \cdot 10^{-10} \text{ g.l}^{-1}$ - $1,0956 \cdot 10^{-8} \text{ g.l}^{-1}$, LOD = $1,0978 \cdot 10^{-10} \text{ g.l}^{-1}$)

3.6. Dosage des nitrates

3.6.1. Préparation des solutions

Salicylate de sodium : renouveler chaque 24 h

- Dissoudre 0.05g de salicylate de sodium dans 10 ml d'eau distillée

Solution étalon azote nitrique (seulement pour la courbe)

Solution mère : 0.722g de KNO_3 dans un litre de l'eau distillée

Solution fille (utilisé dans le tableau) : 50 ml de la solution mère dans un litre de l'eau distillée

Solution de NaOH+EDTA (utiliser pour les dosages)

Dissoudre 400 g de NaOH + 60 g EDTA dans 800ml de l'eau distillée

Laisser refroidir puis ajouter a un litre .Conserver et utiliser pour tous les dosages

3.6.2. Mode opératoire

Dans 5 capsules de 60 ml (ou bien des bicher), introduire successivement

-Evaporer chaque flacon à sec au bain-marie ou dans une étuve portée à 75-80 °

-Laisser refroidir.

-
- Reprendre le résidu par 2 ml d'acide sulfurique dans chaque capsule
 - Attendre 10 minutes.
 - Ajouter 15 ml d'eau distillée puis 15 ml de la solution de NaOH+EDTA dans chaque capsule
 - Mesurer l'absorbance de chaque échantillon au colorimètre (longueur d'onde : 415 nm) et construire le graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration en nitrates ($A = f[\text{nitrates}]$)

Tableau 3-6 : Les résultats obtenus pour tracer la courbe d'étalonnage

[N NO ₃ ⁻] mg/l les abscisses	0	0.5	1	2.5	5
l'absorbance	0	0.152	0.314	0.781	1.45

3.6.3. Dosage dans l'échantillon

- Introduire 10 ml d'eau à analyser dans un récipient de 60 ml
- ajouter 1 ml de salicylate de sodium
- évaporer a sec
- laisser refroidir
- ajouter 2 ml d'acide sulfurique
- attendre 10 mn
- Ajouter 15 ml d'eau distillée puis 15 ml de la solution de NaOH+EDTA dans chaque capsule qui développe la couleur jaune.
- Mesurer l'absorbance de chaque échantillon au colorimètre (longueur d'onde : 415nm)



Figure 3-11: Le mode opératoire pour le dosage des nitrates par la méthode spectroscopique.

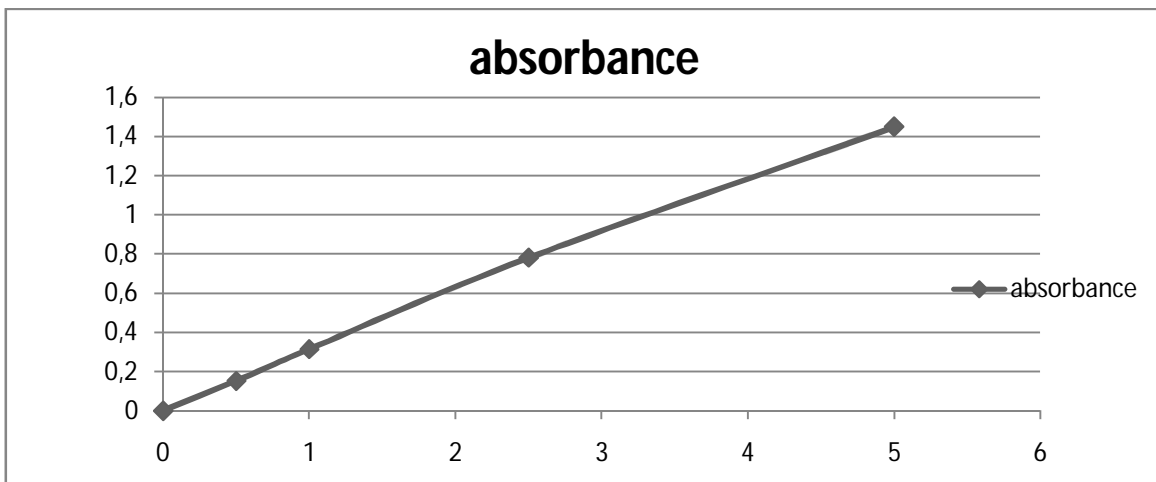


Figure 3-12 : Graphique de l'absorbance moyenne de l'étalon (nitrate de potassium) en fonction de sa concentration à 1,2,3,4 et 5 mg / L de nitrate.

3.6.4. Application du capteur (H2mela)ClCuCl5-CV à l'analyse réelle

Différents types d'échantillons d'eau ont été soumis à la détection de NO_3^- dans l'eau à

l'aide du nouveau capteur capteur (H₂mela) ClCuCl₅ – CV fabriqué après l'ajout de tampon (acétate de sodium / acide acétique) et l'ajustement du pH (pH 4) .

La ville de Khenchela (Est de l'Algérie) a été sélectionnée pour tester le nouveau capteur sélectif de nitrate. Trois échantillons réels ont été sélectionnés avec des concentrations initiales d'ions nitrate déterminées par la méthode spectrophotométrique. La limite de détection (LOD) et la plage linéaire du capteur (H₂mela) ClCuCl₅ – CV dans différents échantillons d'eau ont été étudiés et comparés à sa détection en solution aqueuse; les résultats résumés dans Le «**tableau 3-6** » a clairement montré que l'élimination du NO₃⁻ dans les échantillons réels se produit efficacement au niveau du capteur (H₂mela)ClCuCl₅-GC. [36]

Tableau 3-5: application de capteur (H₂mela)ClCuCl₅-CV pour la détection des ions NO₃⁻ dans des échantillons réels.

Région	R ²	GammeLinéaire (M)	Limite dedetection (M)
Hamamsalhin	0.98	$1.1 \times 10^{-11} - 1.2 \times 10^{-9}$	1.1×10^{-11}
Ain Mimoun	0.98	$1.2 \times 10^{-8} - 1.2 \times 10^{-6}$	1.2×10^{-8}
Bouhmama	0.98	$1.2 \times 10^{-9} - 1.2 \times 10^{-5}$	1.2×10^{-9}
Aqueous solution	0.99	$1.2 \times 10^{-10} - 1.2 \times 10^{-7}$	1.2×10^{-10}

3.7. Conclusion

Dans ce travail, une nouvelle électrode sélective de nitrate basée sur un chlorure de mélaminium pentachlorocuprate (II) (H_2mela) $ClCuCl_5$ (mela = mélamine) comme nouvel ionophore a été étudiée en utilisant la voltampérométrie cyclique (CV) et la voltampérométrie à onde carrée (SWV). La valeur optimale du pH a été évaluée et l'effet du plastifiant a été réalisé en utilisant trois médiateurs de solvants plastifiants différents DOS, DBP et NPOE.

Sur la base des résultats discutés dans ce travail, le capteur incorporant le DOS comme plastifiant a affiché une réponse linéaire pour les ions NO_3^- dans une large plage de concentration de $0,12 \times 10^{-11}$ à $0,12 \times 10^{-7}$ M. Le capteur s'est avéré performant de manière satisfaisante à pH 4.

La comparaison de ce capteur et des capteurs signalés a montré que le capteur (H_2mela) $ClCuCl_5$ -CV est supérieur aux capteurs signalés en termes de plage de concentration linéaire plus large et de limite de détection inférieure. La réponse de notre capteur aux ions NO_3^- est meilleure que celle des valeurs requises de $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} et Cl^- .

Le complexe de pentachlorocuprate de chlorure de mélaminium en tant que nouvel ionophore peut être considéré comme un carrier pour la construction d'une nouvelle membrane à base de PVC pour la détection des nitrates dans l'eau.

Références bibliographiques de chapitre III

- [1] Jones WJ, Orville Thomas WJ (1959) *Trans Faraday Soc* 55:203.
- [2] Sawodny W, Niedenzu K, Davidson JW (1966) *J Chem Phys* 45:3155.
- [3] Schneider JR, Schrader B (1975) *J Mol Struct* 29 :1.
- [4] Meier RJ, Maple JR, Hwang MJ, Hagler AT(1995) *J Phys Chem* 99 :5445.
- [5] Nakamoto K, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley: New York, 1986.
- [6] Göbel M, Klapötke TMZ (2007) *Anorg Allg Chem* 633 :1006.
- [7] Sivakumar N, Kanagathara N, Bhagavannarayana G, Kalainathan S, Anbalagan G (2015) *J Crystal Growth* 426:8.
- [8] Williams, D. H. ; Fleming, I. *Spectroscopic Method in Organic Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill: Beijing, 1998.
- [9] Adams DM, Lock PJ(1967) *J Chem So A* 620.
- [10] Antolini L, Marcotrigiano G, Menabue L, Pellacani GC(1980) *J American Chem Soc* 102 : 1303.
- [11] Ferraro JR, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*. Plenum Press: New York, 1971.
- [12] Kessentini A, Belhouchet M, Suñol JJ, Abid Y, Mhiri T (2015)*Spectrochim. Acta, Part A : Mol. and Biomol. Spectroscopy*134:28.
- [13] Colombo A, Menabue I, Motori A, Pellacani GC, Porzio W, Sandrolini F, Willet RD (1985) *Inorg Chem* 24:2900.
- [14] Thomas R, Pal S, Datta A, Marchewka MK, Ratajczak H, Pati SK, Kulkarni GU(2008) *J Chem Sc* 120 :6.
- [15] Zhang XL, Chena XM, Ng SW (2004) *Acta Cryst E* 61:156.
- [16] Karle I, Gilardi RD, Chandrashekhar R Ch, Muraleedharan K M, Ranganathan S (2003) *J*
-

Chem Crystallogr 33 :727.

- [17] Janczak J, Perpétuo G (2001) *J Acta Cryst* 57 :873.
- [18] CrysAlis CCD, CrysAlis RED and associated programs: Oxford Diffraction, Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, (2006) England.
- [19] Burla MC, Caliandro R, Camalli M, Carrozzini B, Cascarano GL, De Caro L, Giacovazzo C, Polidori G, Siliqi D, Spagna R (2007) *J Appl Cryst* 40 :609.
- [20] Sheldrick GM (2008) *Acta Crystallogr A* 64 :112.
- [21] WinGX, Farrugia LJ (2012) *J Appl Cryst* 45:849.
- [22] Bruno IJ, Cole JC, Edgington PR, Kessler M, Macrae CF, McCabe P, Pearson J, Taylor R (2002) *Acta Cryst B* 58 :389.
- [23] Trlc P, Ji C (2007) *Talanta* 71 :186.
- [24] Cm GJ, Rc P, Trlc P (2009) *Talanta* 80 :58.
- [25] Liu Y, Gu H Y (2008) *Microchim Acta* 162 :101.
- [26] Bakker E, Xu A, Pretsch E (1994) *Anal Chim Acta* 295 :253.
- [27] Morf, W.E. Elsevier: New York, 1981.
- [28] Pérez M A A, Marin L P, Quintana J C, Pedram M Y (2003) *Sensor actuat BB* 89 :262.
- [29] Faridbod F, Ganjali MR, Esfahani EN, Larijani B, Riahi S, Norouzi P (2010) *Int J Electrochem Sci* 5: 880.
- [30] Davis J, Moccroft MJ, Matthew J, Wilkins S J, Compton R G, Cardoso
- [31] M F (2000) *Analyst* 125:737.
- [32] Shovon M S, Ternuo H (2010) *Anal Sci* 26:1173
- [33] Asghari AR, Amini MK, Mansour HR, Niasari MS (2003) *Talanta* 61:557.
- [34] Ortuno JA, Exposito R, Pedreno CS (2004) *Anal Chim Acta* 525 :231.
- [35] Lee HK, Seo KHR, Jeon S (2004) *Talanta* 62 :293.
- [36] Bagheri HA, Rezaei M, Shirzadmehr A (2017) *J Hazard Mater* 324:762.

CONCLUSION GENERALE

Nos travaux de thèse ont été consacrés au développement d'un nouveau capteur électrochimique sélectif pour la détection du Nitrate dans les matrices réelles.

Ce travail a été réalisé principalement au Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés (LCIP) de l'Université de Khenchela en collaboration avec le laboratoire de Génie de Physique et Chimie des Interfaces (Université de Monastir, Tunisie) et le laboratoire de structure, propriétés et interactions intermoléculaires(LASPI2A)(Université de Khenchela).

Le nouveau ionophore((H₂mela)ClCuCl₅ CV) a été synthétisé et utilisé dans le capteur électrochimique de carbone vitreux sélectif aux ions de Nitrate développé. Une membrane a été déposée sur la surface d'électrode de carbone vitreux. La sensibilité et la sélectivité du nouveau capteur élaboré pour la détection du Nitrate a été étudiée et testée dans des solutions aqueuses et dans des eaux de surface à pH 4. En plus du Nitrate, trois autres anions ont été utilisés pour les mesures d'interférence (le chlore, les sulfates et le phosphate).

La ville de Khenchela a été choisie pour tester le nouveau capteur sélectif élaboré. En conséquence, ce nouveau capteur de Nitrate montre une haute sensibilité, une meilleure sélectivité aux ions de Nitrate comparé aux autres ions étudiées (Cl⁻,SO₄²⁻et PO₄²⁻),une faible **limite de détection** d'environ , $0.999 \cdot 10^{-11} \text{g.l}^{-1}$ et une **large zone dynamique de** $1.0978 \cdot 10^{-10} \text{g.l}^{-1}$ - $1.0934 \cdot 10^{-6} \text{g.l}^{-1}$. Cependant, ce nouveau capteur électrochimique de carbone vitreux à base de l'ionophore synthétisé ((H₂mela)ClCuCl₅) peut être appliqué avec succès et avec une bonne précision à la détermination sélective des ions de nitrate dans les eaux de rivières.

Pour conclure, nos résultats montrent clairement que le capteur électrochimique élaboré, pour la détection du Nitrate dans l'eau pourrait être appliqué avec succès à l'environnement.

Liste des publications et communications scientifiques

- **Publications internationales**

Hala Araar¹ • Messaoud Benounis¹ • Amani Direm² • Amina Touati¹ • Sara Atailia¹ • Houcine Barhoumi³ • Nicole Jaffrezic-Renault⁴ A new thin film modified glassy carbon electrode based on melaminium chloridepentachlorocuprate(II) for selective determination of nitrate in water.

- **Conferences internationales**

Hala Araar¹ • Messaoud Benounis¹

Elaboration de nouveaux capteurs pour la detection de nitrates dans l'eau.

10^{eme} journée MAGHREB-EUROPE MADICA -2016 (9 et 10 novembre) Mahdia-Tunisie.

Hala Araar¹ • Messaoud Benounis¹ • Amani Direm² • Amina Touati¹ • Sara Atailia¹ • Houcine Barhoumi³ • Nicole Jaffrezic-Renault⁴ A new thin film modified glassy carbon electrode based on melaminium chloridepentachlorocuprate(II) for selective determination of nitrate in water.11^{eme} journées MAGHREB-EUROPE MADICA-2018(9 et 10 novembre) Mahdia-Tunisie.

ملخص

تتمثل أهمية عمل أطروحتنا في تركيب ايونوفور جديد لتطوير جهاز استشعار جديد. جهاز استشعار كهروكيميائي انتقائي لأيونات النترات في الماء.

تم تصنيع مستشعر غشاء كربون زجاجي كهروكيميائي جديد للكشف عن النترات على أساس مركب نحاسي (كلوريد الميلا مينوم خماسي كلورو بورات H₂mela ClCuCl₅ ، كحامل شاردة جديد في غشاء ملدن. تم تصنيعه ووصفه باستخدام التحليل الطيفي FTIR و الأشعة السينية.

لتحسين الحساسية ، تم تقييم القيمة المثلى للرقم الهيدروجيني وتم تحقيق تأثير الملدنات باستخدام ثلاث مواد ملدنة مختلفة: dioctyl sbecate و dibutyl phthalate و nitrophenyl octyl ether. لوحظ الأداء الأمثل عند درجة الحموضة 4 مع الغشاء الذي يحتوي على الملدن dioctyl sbecate.

تم استخدام مقياس الجهد الدوري (VC) ومقياس جهد الموجة المربعة (SWV) لتوصيف المستشعر H₂mela ClCuCl₅ CV بإمكانية بين 0.3 و 1 فولت. تميز هذا المستشعر بمدى خطي عريض 1.0978×10^{-10} غ / لتر- 0.934×10^{-6} غ / لتر وحد اكتشاف منخفض يبلغ 0.999×10^{-11} غ / لتر ووقت استجابة منخفض أقل من 1 دقيقة. أعطى هذا المستشعر المقترح نتائج جيدة في تحديد النترات في الماء وبالتالي يمكن استخدامه بنجاح في عينات حقيقية.

كلمات مفتاحية

جهاز استشعار, نترات, ايونوفور, لاقط كهروكيميائي, الحساسية, غشاء كربون زجاجي

Résumé

Nos travaux de thèse ont été consacrés à la synthèse d'un nouveau ionophore pour l'élaboration d'un nouveau capteur. Un capteur électrochimique sélectif aux ions du Nitrate dans l'eau.

Un nouveau capteur électrochimique de carbone vitreux à membrane pour la détection de nitrate basé sur un complexe de cuivre (pentachloropurate de chlorure de mélaminium (H₂mela)ClCuCl₅-, a été synthétisé en tant qu'un nouveau ionophore dans une membrane plastifiée. le complexe surmontonné a été synthétisé et caractérisé en utilisant la spectroscopie FTIR et la diffraction des rayons X DRX.

Pour améliorer la sensibilité, la valeur optimale du pH a été évaluée et l'effet du plastifiant a été réalisé avec trois plastifiants différents : le dioctyl sbécate, le dibutyl phtalate et le nitrophenyl octyl éther. La performance optimale a été observé à pH 4 avec la membrane incorporant le plastifiant sbécate de dioctyl

Ether.

La voltamétrie cyclique (VC) et la voltamétrie à onde carré (SWV) ont été utilisé pour caractériser le capteur (H₂mela)ClCuCl₅ CV avec un potentiel entre 0,3 et 1V. Ce capteur se caractérisait par une large plage linéaire de 1.0978×10^{-10} g.l⁻¹- 1.0934×10^{-6} g.l⁻¹ et une limite de détection basse 0.999×10^{-11} g.l⁻¹ et un temps de réponse faible inférieur de 1 minute. Ce capteur proposé a donné de bon résultat dans la détermination du nitrate dans l'eau et peut donc être utilisé avec succès dans des échantillons réels.

Mots Clés :

Capteur électrochimique, carbone vitreux, , Nitrate, sélectivité, sensibilité, Melaminium chloride pentachlorocuprate(II) ionophore • Nitrate • Square Wave Voltammety (SWV).

Abstract

A new electrochemical thin film Glassy Carbon sensor for nitrate detection based on a copper complex, namely melaminium chloride pentachlorocuprate ($(H_2mela)ClCuCl_5$ (mela = melamine), as a novel ionophore in plasticized polyvinylchloride (PVC) matrix was elaborated. The title complex was synthesized and characterized using FTIR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction. To improve the sensitivity, the optimal pH value was evaluated and the effect of plasticizer was performed using three different plasticizing solvent mediators DOS (dioctylsebacate), DBP (dibutyl phthalate) and NPOE (o-nitrophenyloctyl ether). The optimum performance was observed at pH 4 with the membrane incorporating DOS as a plasticizer. Cyclic Voltammetry (CV) and Square Wave Voltammetry (SWV) were used to characterize the $(H_2mela)[CuCl_5]Cl$ -GC sensor with a potential between 0,3–1 V. This sensor was characterized by a wide linear range from $1.0978 \cdot 10^{-10} g \cdot l^{-1}$ – $1.0934 \cdot 10^{-6} g \cdot l^{-1}$, a low limit of detection (LOD) of $0.999 \cdot 10^{-11} g \cdot l^{-1}$ and low response time less than one minute. This proposed sensor gave good results in the determination of nitrate in water and therefore can be used successfully in real samples.

Keywords: Electrochemical sensor, glassy carbon electrode, melaminium chloride pentachlorocuprate(II) ionophore, nitrate, Cyclic Voltammetry (CV), Square Wave Voltammetry (SWV).