

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBESLAGHROUR-KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE

Département de Génie industrielle



جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم : الهندسة الصناعية

## Mémoire de Master

No. Réf. : ...../...../2020

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

Réalisé par :

Djeboua Houda.

RAOU RIMA.

Thème

### Préparation d'un capteur électrochimique à base de l'ionophore pour la détection du nitrate

*Soutenu le 08/09/2020 devant la commission d'examen composée de :*

Pr. Ben unis Messaoud		Directeur du Mémoire
Dr. Mecheri Nassira		Examinatrice
Dr. Djefal khaled		Examinateur

## *Remerciement :*

*Je tiens à vous remercier infiniment "ALLAH"*

*Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire LCIP de l'université de Khenchela.*

*Je tiens à remercier, en tout premier lieu, Pr Benounis Messaoud directeur de ce mémoire.*

*C'est un grand plaisir d'exprimer ma gratitude à mon encadreur, Dr :Benounis Messaoud directeur de laboratoire LCIP de m'avoir fait confiance de mener à terme cette recherche sous sa direction.*

*Je remercie également tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail :*

- Dr :khaled djeffal*
- Dr :Mecheri Nassira.*

*Mes remerciements et ma grande gratitude s'adressent particulièrement à Madame selma.rebai pour son aide et ses conseils judicieux.*

*A tous les enseignants du département de sciences techniques, particulièrement aux enseignants s .bahlouli ,rafia kihal ,mekhlouf ,a.mekhloufi,touati amina,abdellah beicha et nedjar zohir...*

*J'adresse aussi toute ma gratitude au chef département de génie industrielle.*

*Sans oublier mes amis et collègues de la promotion 2019/2020.*

## *Dédicace :*

*Je dédie ce modeste travail, particulièrement à :*

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

*terminer ce modeste travail*

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

*A ma très*

*CHÈRE MÈRE*

*Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta  
Bénédictioin 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. Chère mère, qui me donne toujours l'espoir de vivre  
et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.*

*A MON*

*TRES CHER PÈRE*

*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 mes frères **hicham, chokri , Tkhilil ,abd elmokim***

*A ma sœur **wala***

*A ma très cher amie **wafa (Ma sœur)**, pour ses encouragements,*

*A mon très cher cousin*

*A Mes tante, mes oncles ainsi que leurs familles.*

*A monsieur **messaoud benounis** et madame **rebai selma** pour leurs aides et encouragements.*

*A tous mes amis surtout **wafa ,dunia , zineb ,ABDE ALLAH, Abdo***

*A tous le groupe de **GP***

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

***Houda***

# DEDICACES

*Je dédie ce modeste travail à celle qui a illuminé mon parcours, à celle qui m'a entouré avec son amour ma chère «Mère».*

*A celle qui a été cause de mon succès, qui c'est sacrifiés pour moi, chère «Père».*

*Mon très cher mari MOUSSA.CH  
: Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel  
m'ont permis de réussir mes études. Ce travail soit  
témoignage de ma reconnaissance et de  
mon amour sincère et fidèle*

*A celles qui m'ont toujours encouragé, à celles qui sont la cause de mon souris avec ses bonnes humeurs mon frère et mes sœurs :*

*«Tarek, Amel, NOUR EL-HOUDA, Dounia».*

*A la bonne amie qui a partagé tout ses moments avec moi «Mouna BOUMAARAF».*

*A celles qui me manquent et que j'aime Ikram  
DALI,*

*A tout mes amies de près et de loin.*

**RAOU RIMA**

Sommaire

<i>Titre</i>	<i>page</i>
<i>Remercîment</i>	
<i>Dédicace</i>	
<i>Sommaire</i>	<i>i</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>v</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>iv</i>
<i>Liste des acronymes et symboles</i>	<i>vi</i>
<i>Introduction</i>	<i>02</i>
<b>Chapitre I :</b> <i>Généralités sur les capteurs électrochimique et Nitrates</i>	
<b>I.1. Introduction</b>	<b>06</b>
<b>I.2. . LES CAPTEURS</b>	<b>06</b>
<b>I .2.1.Définition du capteur chimique</b>	<b>06</b>
<b>I.2.2.Structure d'un capteur</b>	<b>07</b>
I.2.2.1. <i>Le corps d'épreuve</i>	07
I.2.2.2. <i>Le transducteur</i>	07
I.2.2.3. <i>Le boîtier</i>	07
I.2.2.4. <i>L'électronique de conditionnement</i>	07
<b>I.2.3. Grandeurs d' influence</b>	<b>07</b>
<b>I.2.4. Parameters caractéristiques des capteurs</b>	<b>08</b>
I.2.4.1. <i>Etendue de mesure</i>	08
I.2.4.1. 1. <i>Saturation et Seuil</i>	08
I.2.4.1. 2. <i>Etendue de mesure</i>	09
<b>I.2.4.2. Domaine de linéarité</b>	<b>09</b>
<b>I.2.4.3. Résolution – Précision</b>	<b>10</b>
<b>I.2.4.4. Rapidité - Temps de réponse.</b>	<b>11</b>
<b>I.2.4.5. Fidélité</b>	<b>12</b>
<b>I.2.4.6. Précision</b>	<b>12</b>
<b>I.2.4.7. Sensibilité</b>	<b>12</b>
<b>I .2.5. Classification des capteurs électrochimiques</b>	<b>13</b>
I .2.5.1. <i>Les capteurs potentiométriques</i>	13
I .2.5. 2. <i>Les capteurs conductimétriques</i>	14
I .2.5. 3. <i>Les capteurs ampérométriques</i>	15
I .2.5. 4. <i>Les capteurs impédimétrique</i>	15
<b>I .2.6. Règles de conception d'un capteur électrochimique</b>	<b>16</b>
I .2.6.1. <i>Le polymère</i>	16
I .2.6.2. <i>Le plastifiant</i>	17
<b>I .2.7. Domaine d'application des capteurs</b>	<b>18</b>
I .2.7.1. <i>Services médicaux</i>	18
I .2.7.2. <i>Domaine pharmaceutique</i>	19

I .2.7.3. Industrie agro- alimentaire	19
I .2.7.4. Contrôle environnemental	19
<b>I .2.8. Avantages et inconvénients des capteurs chimiques :</b>	20
I .2.8.1. Avantage :	20
I .2.8.2. Inconvénients	20
<b>I .3. les nitrates</b>	20
<b>I .3.1. Propriétés physico-chimiques, utilisations et sources de contamination</b>	20
<b>I .3.2. Exposition</b>	21
I .3.2.1. Eaux	21
I .3.2.2. Aliments	22
I.3.2.3. Air	23
<b>I .3.3. Effets sur la santé</b>	23
I .3.3.1. Métabolisme	23
I .3.3.2. Méthémoglobinémie	24
I .3.3.3. Pouvoir cancérigène	26
I .3.3.4. Pouvoir mutagène	29
I .3.3.5. Effets sur la reproduction et tératogénicité	29
<b>I .3.4. Méthodes de détection des nitrates</b>	30
<b>I .4. Conclusion</b>	31
<b>I .5. References bibliographie</b>	32
<b>Chapitre II :</b> <i>Experimentation et Techniques Utilisees</i>	
<b>II.1. Introduction</b>	<b>35</b>
<b>II.2. DISPOSITIF EXPERIMENTALES :</b>	<b>35</b>
II 2.1. Cellule à trois électrodes :	35
<b>II .3. Electrode de référence :</b>	<b>37</b>
II .3.1. Électrode au calomel saturé (SCE)	37
II .3.2. Électrode argent / chlorure d'argent (Ag / AgCl)	38
II .3.3. Électrode auxiliaire	39
II .3.4. Electrode de travail :	40
II .3.4.1. Eléctrode de carbon :	40
II a. Carbone vitreux	41
<b>II .4. Théorie sur les techniques électrochimiques</b>	<b>42</b>
II .4.1. Voltampérométrie cyclique (VC)	42
II .4.2. Expressions mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge	46
II .4.3. Critères d'analyse et discrimination des différents systèmes	47
II .4.4. Facteurs influençant la vitesse de la réaction électrochimique	48
II .4.5. Application de la voltampérométrie cyclique dans le domaine de capteur Chimique	49
<b>II .5. Voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV)</b>	<b>50</b>

II .5.1. Application de la voltampérométrie différentielle à onde carrée	53
<b>II .6. Méthode de caractérisation des produits composant la membrane</b>	<b>53</b>
II .6.1. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)	53
II .6.2. Diffraction des Rayons X	54
II .6.3. Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible (UV-vis)	54
<b>II 2.7. Conclusion</b>	<b>56</b>
<b>Référence Bibliographie</b>	<b>57</b>
<b>Chapitre III :</b> <i>Etude comparative</i>	
<b>III.1.Introduction :</b>	<b>62</b>
<b>Travail 01</b>	<b>63</b>
<b>III.2.Préparation de l'électrode de carbone vitreux</b>	<b>63</b>
<b>III.3.élaboration d'un capteur électrochimique pour la détection de nitrate :</b>	<b>64</b>
III.3.1. Produits chimiques et réactifs	64
III.3.2. Elaboration du capteur électrochimique pour la detection des Nitrates dans l'eau	64
III.3.2.1. Synthese de l'ionophore	64
III.3.2.2. Préparation de la membrane	64
III.3.3 Caractérisation de la surface par la Voltamétrie Cyclique	64
<b>III.4. Optimisation des resultats experimantaux :</b>	<b>65</b>
III.4.1. L'effet du pH	65
III.4.2 Effet du plastifiant	65
III.4.3 La sensibilité et la limite de détection du capteur	65
<b>III.5. Comparaison avec d'autre capteur de la littérature</b>	<b>65</b>
III.5 .1.Etude des interférents	66
<b>III.6. Application du capteur (H 2 mela)ClCuCl ClCuCl5-CV à l'analyse réelle :</b>	<b>66</b>
<b>Travail 02</b>	<b>67</b>
<b>III.7.Les réactifs</b>	<b>67</b>
<b>III.8.Préparation de l'électrode de carbone vitreux</b>	<b>67</b>
<b>III.9.synthèse de l'ionophore</b>	<b>67</b>
<b>III.10. Elaboration du capteur électrochimique pour la detection des Nitrates dans l'eau</b>	<b>67</b>
III.10.1. préparation de la membrane	67
III.10.2.Détection d'anion nitrate par voltampérométrie cyclique	68
<b>III.11.Résultats et discussions</b>	<b>68</b>
III.11.1.L'effet des plastifiants	68
III.11.2.La sensibilité et la limite de détection des capteurs :	68
III.11.3.Étude de la sélectivité du capteur de nitrate :	68
<b>III.12.Application des capteurs TDAN + DOS et TDAN + DBP à l'analyse des échantillons réels</b>	<b>69</b>
<b>III.13.Détection de nitrate à l'aide de nanoparticules d'or (AuNPs)</b>	<b>69</b>



<b>III-14.Conclusion</b>	70
<b>Référence bibliographie</b>	71
<b>Conclusion générale</b>	73
<b>Résumé</b>	

## Liste des figure

Titre	page
<b>Figure I.1: Principe d'un capteur</b>	<b>06</b>
<b>Figure I.2 : Structure d'un capteur.</b>	<b>07</b>
<b>Figure I.3 : Courbe d'étalonnage du capteur.</b>	<b>09</b>
<b>Figure I.4 : Domaine de linéarité du capteur.</b>	<b>09</b>
<b>Figure I.5 : Définition du temps de réponse à n%.</b>	<b>10</b>
<b>Figure I.6 : Allure de la réponse d'un système rapide.</b>	<b>11</b>
<b>Figure I.7 : Allure de la réponse d'un système lent.</b>	<b>11</b>
<b>Figure I.8 : Principe de la transduction conductimétriques.</b>	<b>14</b>
<b>Figure I.9 : Principe de la transduction ampérométrique.</b>	<b>15</b>
<b>Figure I.10 : Schéma de principe impédimétrique.</b>	<b>16</b>
<b>Figure II-1 . Configuration typique d'une cellule à trois électrodes.</b>	<b>36</b>
<b>Figure II-2 : Schéma représentatif de deux types d'électrode de référence.</b>	<b>39</b>
<b>Figure II-3 : Cellule électrochimique à trois électrodes.</b>	<b>42</b>
<b>Figure II-4 : Programmation en tension utilisée en voltampérométrie cyclique pour obtenir le voltampérogramme de la figure 2.3 [14].</b>	<b>44</b>
<b>Figure II-5: Voltampérogramme cyclique d'une solution 6.0 mM en <math>K_3Fe(CN)_6</math> et 1.0M en <math>KNO_3</math>.</b>	<b>45</b>
<b>Figure II-6 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique générale [3].</b>	<b>49</b>
<b>Figure II-7 : Variation de potentiel en fonction du temps d'un voltammogramme à onde carrée [26].</b>	<b>51</b>
<b>Figure II-8 : Voltammogramme à onde carrée pour un système réversible, <math>I_c</math>, <math>I_f</math> et <math>\Delta I</math> représentent respectivement, le courant aller (A), le courant retour(B) et le rapport entre les deux courants <math>I_c</math>, <math>I_f</math>(C).</b>	<b>52</b>
<b>Figure II-9 : Dispositif de l'infrarouge.</b>	<b>54</b>

## Liste des tableaux

Titre	page
<b>Tableau I.1: Capteurs chimiques et biochimiques destiné au secteur de santé</b>	<b>19</b>
<b>Tableau III-1 : Protocole de polissage et rinçage d'une électrode de carbone vitreux.</b>	<b>63</b>
<b>Tableau III-2 : la Limite de détection (LOD) et la gamme linéaire de capteur (H2mela)ClCuCl5 GC comparé avec les valeurs de la littérature.</b>	<b>66</b>
<b>Tableau III-3: application de capteur (H2mela)ClCuCl5-GC pour la détection des ions NO3-dans des échantillons réels.</b>	<b>66</b>
<b>Tableau III-4 effets des plastifiants sur l'électrode sélective NO3-a base de tétradodécylammonium de nitrate.</b>	<b>68</b>
<b>Tableau III-5 : Application des capteurs TDAN + DOS et TDAN + DBP pour la détection des ions NO-3 dans des échantillons réels.</b>	<b>69</b>
<b>Tableau III-6 Limite de détection (LOD) du nitrate à l'aide de nanoparticules d'or (AuNPs).</b>	<b>69</b>

## Acronymes

**AuNPs** Nanoparticules d'or

**BSA** Bovine Sérum Albumine

**CCFs** Fragments carbonés carboxylés

**CEI** Commission Electrotechnique Internationale

**CRSTRA** Centre de Recherche Scientifique et Technique sur les Régions Arides

**CV** Carbone vitreux

**ECV** Electrode de Carbone Vitreux

**GA** Glutaraldéhyde

**LCIP** Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés

**LPCI** Laboratoire de Physique et Chimie des Interfaces

**LOD** Limite De Détection

**LSA** Laboratoire de Sciences Analytiques

**MWCNT-AUOOH** Nanotubes de carbone décorés par nanoparticule d'or

**MWCNTs** Nanotubes de carbone multi parois

**NHS** N-Hydro-xysuccinimide

**NP** 4-Nitrophényle

**NTCs** NanoTubes de Carbone

**P-NBD** Para –Nitrobenzène de Diazonium

**PBS** Tampon de Phosphate

**PNR** Projet National de Recherche

**SCE** Electrode au Calomel Saturé

**SIC** Carbure de silicium

**SIE** Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

**SPR** Résonance de Plasmons de Surface

**SWCNTs** Nanotubes de Carbone mono paroi

**SWV** Microscopie électronique en transmission

**TEM** Voltampérométrie à Onde Carrée

**THPC** Chlorure de tétrakis (hydroxyméthyl) phosphonium

**VC** Voltampérométrie Cyclique

**Les Symboles**

Symbole	Signification	Dimension usuelles
A	Aire de l'électrode	cm <sup>2</sup>
C	Concentration de l'espèce en solution	mol .cm-3
CO <sub>x</sub>	Concentrations des espèces oxydées en solution	mol .cm-3
C <sub>dl</sub>	Capacité de la double couche	μF.cm-2
C <sub>red</sub>	Concentrations des espèces réduites en solution	mol .cm-3
D	Coefficient de diffusion	cm <sup>2</sup> .s-1
E <sup>0</sup>	Potentiel standard	V
$E_{pc}$	Potentiel de pic cathodique et anodique	V
$E_{1/2}$	Potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique	V

# *Introduction générale*

## Introduction Générale

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

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

Sur notre planète 0,025 % seulement de l'eau douce est facilement accessible et exploitable. L'eau salée constitue 97 % au moins des ressources en eau. L'eau est une ressource renouvelable menacée en permanence par des pollutions d'origine accidentelle (naufrages occasionnant des marées noires), d'origine agricole (emploi croissant d'engrais et de pesticides), d'origine industrielle (risque de pollutions chimiques, toxiques ou de rejets d'effluents radioactifs, associés au phénomène de caléfaction), d'origine automobile (liée à la pollution de l'air par contamination des précipitations), d'origine démographique (l'extension de l'habitat participe à l'accroissement des rejets d'eaux usées).

Ces dernières années, l'élaboration de capteurs chimique et biocapteurs enzymatiques a suscité un grand nombre de travaux par contribution de nombre important des ionophores chimiques et enzymatiques. Leur contribution permet d'élargir l'application de ces (bio)capteurs dans des domaines différents, surtout dans le domaine de la protection de l'environnement et la détection des polluants.

Les nitrates sont des sels de l'acide nitrique. Ce sont des composés azotés naturels de formule chimique  $\text{NO}_3^-$  (Ion nitrate), présents dans tous les écosystèmes.

Ils sont essentiels à la croissance des végétaux qui les puisent dans le sol, mais peuvent devenir néfastes pour les plantes et les animaux s'ils sont trop abondants. Ils entrent dans la composition des engrais chimiques et naturels (fumiers). Ce sont des composés facilement entraînés par les eaux de pluie, de drainage, de ruissellement ou d'infiltration.

Le besoin en détecteurs sensibles et sélectifs de ce composé (le nitrate) est d'une importance cruciale. Ce besoin qu'entraîne la croissante sévérité des normes dans tous les domaines (environnement, industrielle, alimentation, pharmacie, médical, et sécurité domestique ...) a incité les scientifiques à développer des techniques électrochimiques d'analyse et de détection de ces substances de plus en plus performante.

En égard, à leur sélectivité, à leur sensibilité de la détection des polluants, faible coût, possibilité d'utilisation sur site, et à leur rapidité ; les capteurs constituent des

matériaux de choix pour l'application de la protection de l'environnement et la détection des polluants. Ceux-ci sont pour cette raison la demande d'élaboration des ces capteurs a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité, de contrôle de procédé ou de diagnostic médical rapide. Les capteurs sont en général constitués d'une partie sélective (couche sensible), et d'un système transducteur transformant en signal électrique les modifications physicochimiques induites par les interactions se produisant dans la couche sensible [1].

La concentration maximale acceptable (CMA) de nitrate dans l'eau potable est de 50 mg/L [2].

Ce travail, accorde une importance particulière au suivi permanent de forte sensibilité de détection de polluants chimique à l'état de traces et de mesure de leur concentration très faible dans l'eau et dans le milieu réel avec une propriété de sélectivité de détection de ces polluant parmi les autres polluants.

Cependant, notre objectif était de développer un capteur qui rentre dans le cadre d'un projet national de recherche (PNR) [3-4]. Est un capteur sélectif pour les ions du nitrate basé sur l'ionophore tetradodecyl ammonium de nitrate a deffirent plastifiant (DOS et DBP) sur la surface d'électrode de carbone vitreux. Ces capteurs testés dans le milieu réel. L'élaboration des capteurs a été réalisée principalement au sein du Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés (LCIP) de l'Université de Khenchela (Algérie) en collaboration avec le Laboratoire de Physique et Chimie des Interfaces(LIMA) (Université de Monastir, Tunisie).

Cette thèse s'organise en trois chapitres.

**Le premier chapitre** subdivisé en trois parties; la première présente une étude générale sur les capteurs électrochimiques. La deuxième basée sur les capteurs carbone vitreux appliqué pour la détection des anions. La troisième consacré aux généralités sur les nitrates , sur les eaux, leurs propriétés et la pollution des eaux par les nitrates.

**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 cette thèse .la présentation du principe physique des différentes techniques expérimentales utilisées pour développement du capteur étudié dans le cadre de cette thèse : les techniques électrochimiques la voltammétrie cyclique et la voltammétrie a 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**

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

# *Chapitre I :*

## *Généralités sur les capteurs électrochimique et Nitrates*

## I.1. Introduction

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

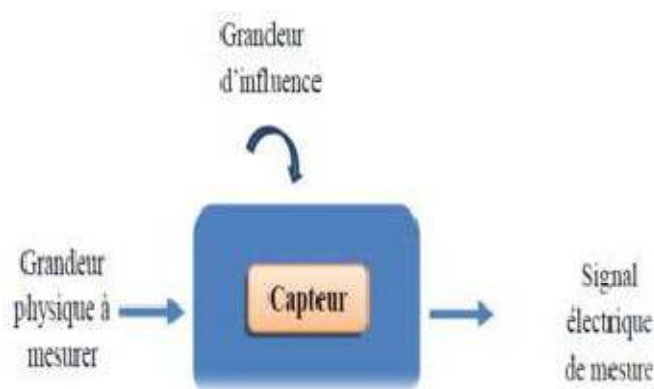
Des mesures préventives de lutte contre la pollution azotée sont mises en place, en particulier en matière d'eau. Sur le plan environnemental, les anions nitrate posent un problème majeur sur la nature et la santé de l'homme.

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

## I.2. LES CAPTEURS

### I .2.1.Définition du capteur chimique

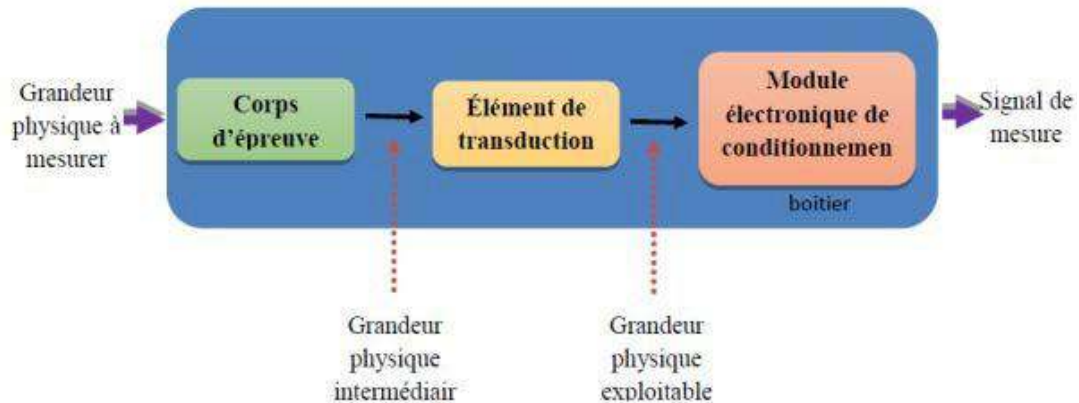
Par définition, un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique, biologique... (mesurande) en une grandeur électrique, généralement une tension, une intensité ou un courant. Sur la (**Figure II.1**) est présenté le principe d'un capteur [1]. On fait souvent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



**Figure. I.1: Principe d'un capteur**

### I.2.2. Structure d'un capteur

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous (**Figure II.2**)



**Figure I.2 : Structure d'un capteur.**

#### I.2.2.1. Le corps d'épreuve

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

#### I.2.2.2. Le transducteur

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

#### I.2.2.3. Le boîtier

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

#### I.2.2.4. L'électronique de conditionnement

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

### I.2.3. Grandeurs d'influence

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

- La température qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur ;
- La pression, l'accélération et les vibrations susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse ;
- L'humidité à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement ;
- Les champs magnétiques variables ou statiques ; les premiers créent des f.e.m. d'induction qui se superposent au signal utile, les seconds peuvent modifier une propriété électrique ; La tension d'alimentation [2].

#### **I.2.4. Paramètres caractéristiques des capteurs**

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

##### **I.2.4.1. Etendue de mesure**

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

##### **I.2.4.1. 1. Saturation et Seuil**

On dit qu'il y a saturation lorsque la grandeur de sortie ne peut dépasser une valeur maximale  $S_{max}$ , quelle que soit la valeur du mesurand : pour  $m > m_{max}$ ,  $S = S_{max}$ . On ne peut pas mesurer correctement une grandeur supérieure à  $m_{max}$ . L'origine de ce phénomène peut être mécanique (butées...) ou électrique (limitation en courant ou tension...). La saturation est courante, mais pas systématique, et l'on peut arriver dans le domaine de détérioration du capteur sans atteindre de saturation. Le seuil correspond à la valeur minimale du mesurand nécessaire pour obtenir une grandeur de sortie non nulle : pour  $m < m_0$ ,  $S = 0$ . Cet effet de seuil peut provenir de frottements solides, du fonctionnement de diodes...

En résumé, on ne peut mesurer correctement que des mesurands compris entre  $m_0$  et  $m_{max}$ . Il ne faut pas confondre cet intervalle avec la portion linéaire de la caractéristique, qui est a priori encore plus réduite.

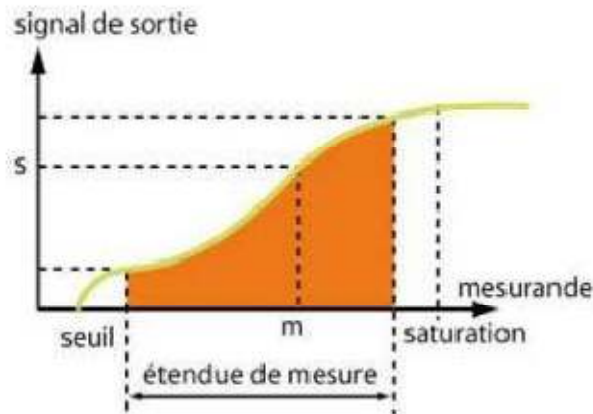


Figure I.3 : Courbe d'étalonnage du capteur.

#### I.2.4.1. 2. Etendue de mesure

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

#### I.2.4.2. Domaine de linéarité

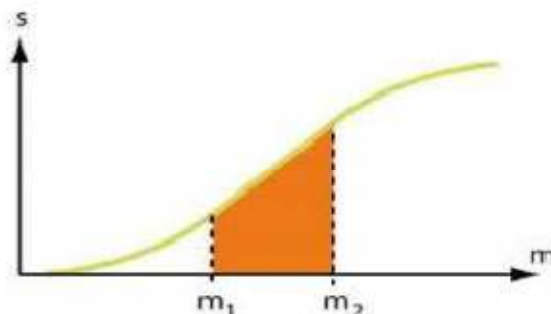


Figure I.4 : Domaine de linéarité du capteur.

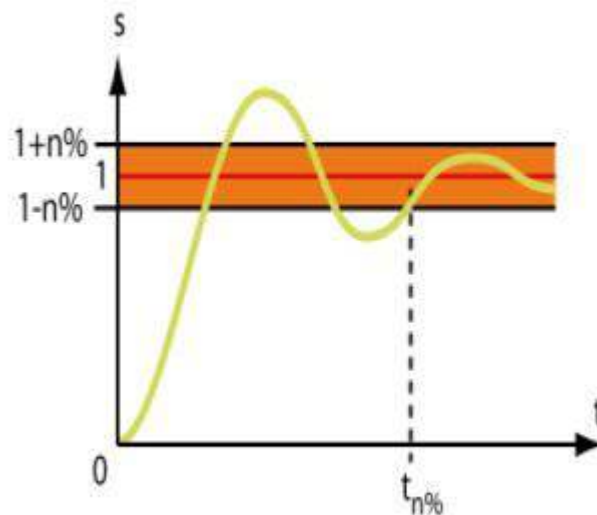
Le domaine de linéarité est le domaine pour lequel la caractéristique est une portion de droite (mi-m2) (**figure I.4**). Dans ce domaine, la variation de la grandeur de sortie est proportionnelle à la variation du mesurande. Si le capteur est parfaitement linéaire, la caractéristique est une droite (ou une portion). Dans la réalité, un capteur décrit comme linéaire présente toujours un écart par rapport à la linéarité.

#### I.2.4.3. Résolution – Précision

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

#### I.2.4.4. Rapidité - Temps de réponse.

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



**Figure I.5 : Définition du temps de réponse à n%.**

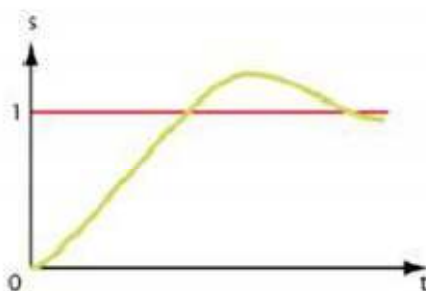


Figure I.6 : Allure de la réponse d'un système rapide

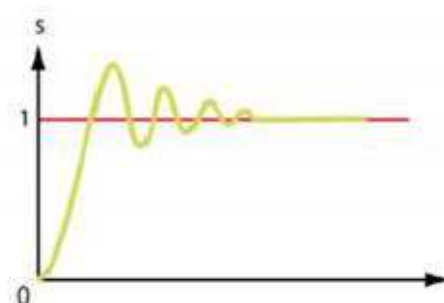


Figure I.7 : Allure de la réponse d'un système lent

En régime transitoire, la relation entre le signal de sortie et le mesurande dépend du temps. Le capteur peut alors se modéliser très souvent comme un système du second ordre ou supérieur. Quelques capteurs comme les capteurs de température peuvent souvent se modéliser par un premier ordre. La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesurages. Il permet de déterminer au bout de combien de temps (pour une précision donnée), après un changement de mesurande, la grandeur fournie par le capteur est effectivement représentative du mesurande. (Figure I.6, I.7).

#### I.2.4.5. Fidélité

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

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



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

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

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

#### **1.2.4.6. Précision**

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

#### **1.2.4.7. Sensibilité**

Il est possible de définir la sensibilité statique lors de l'étalonnage ou en régime permanent et la sensibilité dynamique en phase transitoire ou en phase dynamique. Dans le cas où la courbe d'étalonnage n'est pas linéaire, ce qui est fréquent, cette notion sera donnée elle-même variable selon l'endroit de la courbe d'étalonnage ou l'on se place, puisqu'elle représente très précisément la tangente en un point de la dite courbe d'étalonnage.

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

#### **1.2.5. Classification des capteurs électrochimiques**

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

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

Les capteurs électrochimiques sont classés selon leurs modes de transduction : potentiométrique, ampérométrique, conductimétrique ou impédimétrique [4].

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

Le principe de base d'une mesure électrochimique repose sur le fait que certaines substances électro actives en solution (molécules ou ions) peuvent échangés des électrons avec électrode. Ceci dans des conditions analytiques bien définies en particulier par le potentiel auquel cet échange a lieu. Les différents principes exigent toujours une conception spécifique de la cellule électrochimique.

#### **I.2.5. 1. Les capteurs potentiométriques**

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

#### **I.2.5. 2. Les capteurs conductimétriques**

Les méthodes de transduction par conductimétrie sont attractives grâce à leur simplicité de fabrication et leur facilité d'utilisation. Comme le montre la (**figure II.8**), les transducteurs conductimétriques mesurent les changements d'impédance électrique entre deux électrodes, où les variations peuvent avoir lieu à une interface ou dans la région comprise

entre les électrodes. Contrairement aux transducteurs ampérométriques et potentiométriques, la simplicité de fabrication provient de l'absence d'électrode de référence. Les capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentées dans la solution. La limite de détection est de l'ordre de la ppm à quelques ppb suivant les espèces chimiques à détecter et le matériau utilisé. En général, des électrodes interdigitées sont largement utilisées pour ce type de capteurs. Les capteurs conductimétriques sont caractérisés par leur simplicité, leurs petites dimensions, mais la sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont à améliorer [8].

La mesure de deux types d'impédance peut être un avantage ou un inconvénient, selon la composition du milieu principalement. Par exemple, si les changements doivent être mesurés à l'interface des électrodes, la composition du milieu dans la région entre les électrodes (la force ionique entre autre) peut perturber les mesures. C'est pourquoi, malgré la simplicité du principe de détection, des optimisations sont nécessaires afin d'améliorer la sélectivité de la détection.

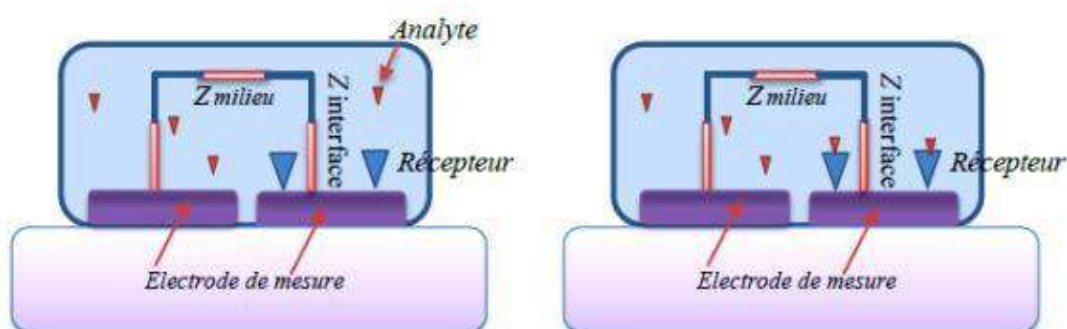


Figure I.8 : Principe de la transduction conductimétriques.

### I.2.5. 3. Les capteurs ampérométriques

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction...) des espèces électro actives. Ce courant circule entre les deux électrodes plongées dans une solution et est fonction de la tension appliquée entre ces électrodes. Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, des concentrations des espèces électro actives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [9]. Comme le montre la (figure II.9), l'interaction avec l'analyte peut provoquer une réaction directe ou indirecte de type redox (oxydo-réduction), modifiant l'accumulation

de charges au niveau de l'électrode par rapport à une électrode de référence. Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement (CME) [10,11]. Le capteur ampérométrique le plus connu est le capteur d'oxygène O<sub>2</sub> (électrode de Clark). En général, ils sont caractérisés par de bonnes sensibilités et rapidité de réponse.

#### I.2.5. 4. Les capteurs impédimétrique

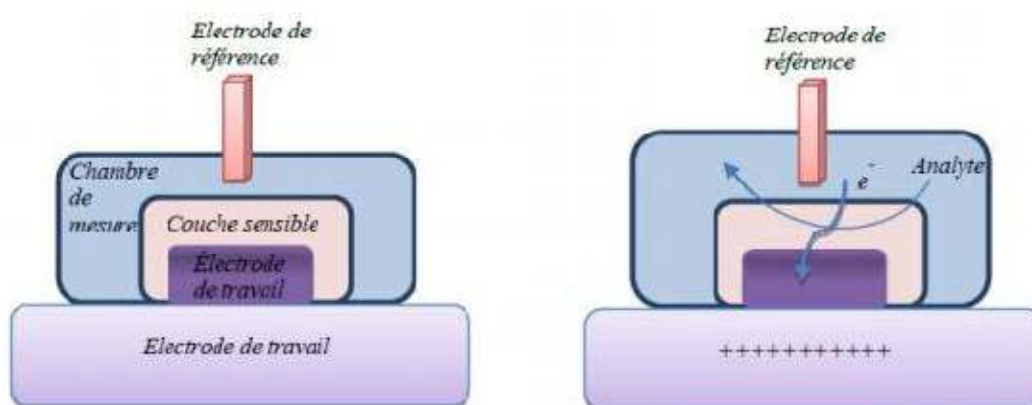


Figure I.9 : Principe de la transduction ampérométrique.

Le principe de ce type de capteur électrochimique (**figure II.10**) repose sur la mesure de l'impédance d'une cellule électrochimique par la technique de spectroscopie d'impédance. Cette technique permet de contrôler le processus de transfert de charge à l'interface électrode / électrolyte. Pratiquement, la mesure de l'impédance s'effectue dans une cellule à trois électrodes, une électrode indicatrice sur laquelle est déposé l'élément sensible (récepteur), une électrode de référence et une électrode auxiliaire. En effet, un potentiel imposé avec une perturbation sinusoïdale de faible amplitude, entre l'électrode de référence et l'électrode indicatrice, permet la mesure d'un courant, de la même forme, généré entre l'électrode indicatrice et l'électrode auxiliaire. Le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant mesure définit l'impédance du système électrochimique.

Cette impédance peut être représentée par un circuit électrique équivalent selon le type du système (système faradique ou système non faradique). Ce circuit permet d'exprimer les paramètres électriques qui définissent le phénomène de transfert de charge qui se produit à l'interface électrode/ électrolyte.

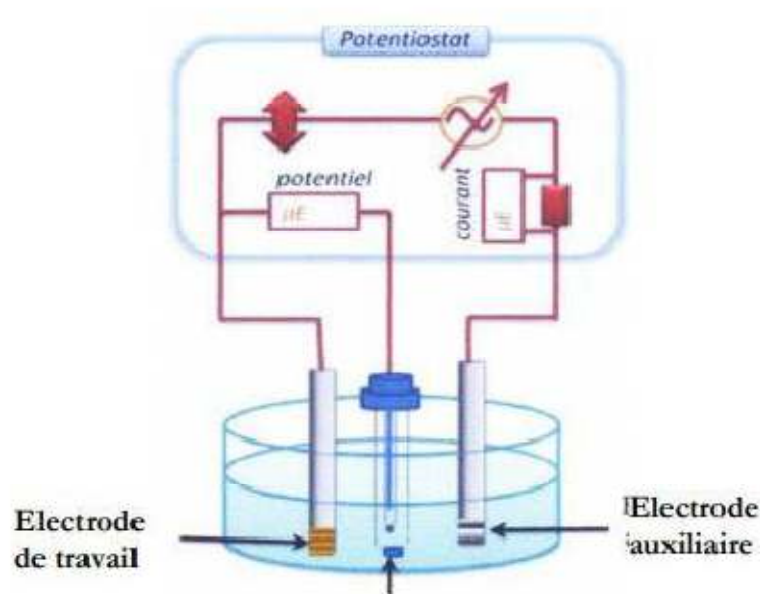


Figure I.10 : Schéma de principe impédimétrique.

## I.2.6. Règles de conception d'un capteur électrochimique

### I.2.6.1. 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 capteur : 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 capteur, 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 senseur par la concentration ou la nature du plastifiant est perdue.

Trois polymères principaux sont utilisés à ce jour pour la production de senseur, 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 senseur 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 inférieur 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 rigidifie la membrane.

#### **I.2.6.2. Le plastifiant**

Les plastifiants représentent une catégorie de substances organiques qui peuvent être ajoutées aux polymères a fin 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 améliorer 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.

##### **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 a 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 fuyait. 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 .

### **I.2.7. Domaine d'application des capteurs**

Les capteurs chimiques et biochimiques ont prouvé leurs capacités de mesure dans nombreux domaines d'application [3]. nous citons à titre exemple :

#### **I.2.7.1. Services médicaux**

Les services médicaux sont les principaux secteurs d'application des capteurs chimiques et biochimique (tableau I.1). L'utilisation de celle-ci est nécessaire pour contrôler régulièrement la pression des gaz par exemple :

L'oxygène et le dioxyde de carbone .ainsi, pour la mesure du sang, du glucose, aussi bien que des ions et métabolites...etc. Ces données peuvent fournir des indications très importantes au sujet de l'état de santé des patients pour ceux à l'hôpital, même s'ils sont dans le soin intensif [26].

Les principes de la micro- dialyse avec ceux de la colorimétrie et de la fluorescence sont combinés pour produire un capteur de type « cathéter » de dimensions intra-vasculaire.

Analyte	Capteurs
Glucose	Biocapteur amperométrique
Urée	Biocapteur potentiométrique
Lactate	Biocapteur amperométrique
Cholestérol	Biocapteur amperométrique
Pénicilline	Biocapteur amperométrique
Sodium	Biocapteur potentiométrique
Potassium	Capteur ion sélectif de gaz
Calcium	Capteur ionique sélectif
Oxygène	Capteur ionique sélectif
PH	Capteur ion sélectif de gaz

**Tableau I.1:** Capteurs chimiques et biochimiques destiné au secteur de santé [3]

#### I.2.7.2. Domaine pharmaceutique

Les capteurs chimiques utilisés aussi dans les analyses pharmaceutiques dont le but d'identifier et de quantifier rapidement les matières premières (principes actifs et excipients) présents dans diverses formulations, afin de garantir les critères d'Assurance de qualité[27]

#### I.2.7.3. Industrie agro- alimentaire

Ces dernières années, la demande des capteurs chimiques et biochimiques donnant des réponses rapides s'est accrue dans le domaine de l'industrie agro-alimentaire et notamment dans les procédés de fermentation qui permettent un contrôle rigoureux. La plupart des industries et agences gouvernementales de santé exigent l'application des capteurs chimiques et biochimiques pour le contrôle qualitatifs des aliments, des additifs, des odeurs et des saveurs alimentaires mais aussi pour le contrôle des contaminants biologiques [28].

#### I.2.7.4. Contrôle environnemental

Depuis quelques années, les capteurs chimiques et biochimiques commencent à faire leur apparition dans le domaine de l'environnement. Ils vont permettre la détection rapide de toxiques et donc d'intervenir plus rapidement en cas de pollution.



Nous avons donc, les capteurs chimiques à fibre optique qui sont utilisés pour la détection de cuivre [29-31]. Les capteurs chimiques sélectives pour la détection des métaux lourds par exemple ,zinc[32],plomb[33],cadmium[34],magnésium[35,36]...,etc et d'autres comme le phénol et le naphtalène..., ainsi, les biocapteurs ampérométriques à cellule en été utilisées pour surveiller l'air peut détecter jusqu'à 10ppm de perchloroéthylène et 30ppm de méthanol.

### **I .2.8.Avantages et inconvénients des capteurs chimiques :**

Les capteurs chimiques sont devenue aujourd'hui primordiaux du fait de leurs nombreuses applications en biologie, biochimie, médecine, sécurité, agriculture et environnement. Donc, il est très important de présenter leurs avantages ainsi, ils ont parfois certains inconvénients:

#### **I .2.8.1. Avantage :**

Les principaux avantages des capteurs chimiques sont [2]:

- Leur faible encombrement;
- Leur faible consommation énergétique;
- Temps de réponse relativement court;
- Reproductible;
- Sensible, stable et très souvent sélectifs.

#### **I .2.8.2. Inconvénients**

Le principal inconvénient de tels capteurs réside dans leur fragilité excessive qui limite sérieusement leurs conditions de fonctionnement et de conservation et qui réduit fortement leur durée de vie. Par ailleurs les coûts de développement et de production de tels capteurs restent en général très élevés [5].

### **I .3. les nitrates**

#### **I .3.1. Propriétés physico-chimiques, utilisations et sources de contamination**

Le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et le nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) sont des ions naturels présents partout dans l'environnement. Ils sont tous les deux le produit de l'oxydation de l'azote (qui représente en

gros 78 pour cent de l'atmosphère) par les microorganismes dans les plantes, le sol ou l'eau et, dans une moindre mesure, par les décharges électriques comme la foudre. [1]

Le nitrate est la forme oxydée de l'azote qui est la plus stable, mais il peut être réduit en nitrite, modérément réactif, par action microbienne.

Les nitrates sont très utilisés comme engrais minéraux, et plus de 400 millions de kilogrammes sont vendus chaque année au Canada. [2]

Les nitrates sont également utilisés dans les explosifs, comme agents oxydants dans l'industrie chimique et comme agents de conservation. Les nitrites sont surtout utilisés comme agents de conservation, notamment dans les salaisons. En raison de la stabilité relative de l'ion nitrate, la plupart des substances azotées de l'environnement ont tendance à se transformer en nitrates. Par conséquent, toutes les sources d'azote (notamment l'azote organique, l'ammoniaque et les engrais) devraient être considérées comme des sources potentielles de nitrates. Les sources de nitrates dans l'eau (en particulier les eaux souterraines) comprennent les matières animales et végétales en décomposition, les engrais agricoles, le fumier, les eaux usées domestiques et les formations géologiques contenant des composés azotés solubles. [3],[4].

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

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

### **I.3.2. Exposition**

#### **I.3.2.1. Eaux**

Les concentrations de nitrate dans les eaux municipales canadiennes sont généralement inférieures à 5 mg/L. Ainsi, six seulement des 59 (10,2 pour cent) réseaux de distribution d'eau du Nouveau-Brunswick échantillonnés à l'été 1983 avaient des concentrations de nitrate supérieures à 4,4 mg/L, et un seul des 59 (1,7 pour cent) avait une concentration de nitrate supérieure à 44 mg/L. Cette étude a permis aussi de constater que les

concentrations de nitrite de la plupart des réseaux municipaux étaient inférieures à 0,03 mg/L, la concentration mesurée la plus élevée ayant été de 0,3 mg/L. [6]

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

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

Selon une étude d'Environnement Canada sur les eaux souterraines de la vallée du Fraser, en Colombie-Britannique, 60 pour cent des puits (450 échantillons à 125 endroits) avaient des concentrations de nitrate supérieures à 50 mg/L. La concentration maximale enregistrée a été de 182 mg/L. Les concentrations moyennes de nitrate dans les eaux souterraines de Colombie-Britannique semblent avoir augmenté graduellement de 1975 à 1990, en raison de l'augmentation de la population et d'une exploitation agricole intensive. [9] La contamination des eaux souterraines par le nitrate a également été signalée en Ontario (jusqu'à 467 mg/L) [4] et au Manitoba (jusqu'à 1 063 mg/L). [10]

### **I.3.2.2. Aliments**

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

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

L'apport alimentaire quotidien moyen au Canada a été évalué à 44,3 mg pour le nitrate et 0,50 mg pour le nitrite en se basant sur une enquête concernant les habitudes alimentaires. [14] Cela se situe dans la partie inférieure de l'étendue estimative de l'Organisation mondiale de la santé (de 43 à 131 mg/jour) [15] et de l'Environmental Protection Agency des États-Unis (de 40 à 100 mg/jour). [13]

### **I.3.2.3. Air**

La moyenne annuelle de la concentration de nitrates dans l'air ambiant était, en 1990, de 0,88 µg/m<sup>3</sup> dans 34 localités du Canada où avaient été installées 50 stations d'échantillonnage. [16]

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

### **I.3.3. Effets sur la santé**

#### **I.3.3.1. Métabolisme**

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

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

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

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

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

### I.3.3.2. Méthémoglobinémie

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

Le taux normal de MetHb dans le sang humain est de l'ordre de 1 à 3 pour cent. On note une réduction dans le transport d'oxygène lorsque la concentration de MetHb atteint 10 pour cent ou plus. Les symptômes sont la cyanose et, aux concentrations de MetHb de 80 pour cent ou plus, l'asphyxie et la mort. Les nourrissons de moins de trois mois sont plus susceptibles à la méthémoglobinémie que les plus vieux, les enfants et la plupart des adultes, à l'exception des femmes enceintes et des personnes atteintes de carences génétiques en glucose-6-phosphate- déshydrogénase ou en méthémoglobine-réductase. Les raisons de la plus grande susceptibilité des jeunes nourrissons sont que l'hémoglobine foetale est plus facilement oxydable, que l'activité de la méthémoglobine-réductase est plus faible, que la capacité de production d'acide gastrique est incomplètement développée et qu'ils sont plus sujets aux gastro-entérites, ces deux dernières caractéristiques facilitant la transformation du nitrate en nitrite par les bactéries réductrices du nitrate. [23]

Entre 1945 et 1970, quelque 2 000 cas de méthémoglobinémie ont été signalés dans la littérature mondiale. [25] Trois études antérieures (aux États-Unis en 1951, dans 14 pays en 1962 et en Allemagne en 1964), ont permis de constater que les cas signalés étaient principalement chez des nourrissons de moins de trois mois et qu'ils étaient associés à des

concentrations de nitrate dans l'eau dépassant 100 mg/L. [15] Selon les données épidémiologiques de l'étude de 1951, aucun cas de méthémoglobinémie n'a été signalé aux États-Unis dans des endroits où la concentration de nitrate dans l'eau potable était inférieure à 45 mg/L. [24] Bien peu de cas (3,0 pour cent et 4,4 pour cent, respectivement) ont été signalés dans les études de 1962 et 1964 aux concentrations inférieures à 50 mg/L. Notons cependant que la concentration de nitrate dans l'eau était inconnue dans 32, 56 et 67 pour cent des cas pour ces trois études, dans l'ordre donné, et que les infections bactériennes, qui augmentent beaucoup la synthèse endogène de nitrate et de nitrite, n'ont pas été considérées comme un facteur influant. [15]

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

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

Par contre, dans une étude sur 486 nourrissons du Sud-ouest africain (Namibie) on a constaté une forte association entre la concentration de nitrate dans l'eau potable et le taux de MetHb.

Dans les régions à « haute exposition » (>20 mg/L de nitrate), 33 pour cent des nourrissons avaient plus de 3 pour cent de MetHb; dans les régions à « faible exposition » (<20 mg/L de nitrate), la MetHb ne dépassait cette valeur que chez 13 pour cent des nourrissons. [26]

Les enfants plus âgés semblent moins susceptibles que les nourrissons à la méthémoglobinémie. Ainsi, dans une récente étude américaine sur 102 enfants de un à huit ans, on n'a constaté aucune association entre le taux de MetHb et la consommation d'eau contenant entre 44 et 500 mg/L de nitrate. [23] Par contre, on a signalé un taux moyen de MetHb de 5,3 pour cent chez onze enfants russes de douze à quatorze ans consommant une eau contenant en moyenne 105 mg/L de nitrate.

C'était une augmentation significative ( $p < 0,001$ ) par rapport au taux moyen (0,75 pour cent de MetHb) chez dix enfants consommant de l'eau contenant beaucoup moins de nitrate (8 mg/L en moyenne). Les auteurs ont signalé également un ralentissement des réflexes moteurs en réponse à des stimulations visuelles et auditives dans le groupe exposé aux concentrations élevées. [27] L'interprétation des données quantitatives sur l'association entre l'ingestion de nitrate ou de nitrite et la méthémoglobinémie infantile est difficile, pour plusieurs raisons. Les données sur les concentrations de nitrate dans l'eau potable sont souvent douteuses; il en est ainsi, par exemple, lorsque les échantillons analysés sont prélevés des semaines ou des mois après la maladie aiguë, puisque la concentration de nitrate a pu changer considérablement.

De plus, dans la plupart des études, l'eau consommée par les nourrissons touchés venait de puits peu profonds, très certainement contaminés par des bactéries. Ces facteurs compliquent l'interprétation des données, puisque les infections peuvent augmenter la synthèse endogène de nitrate et de nitrite. Par ailleurs, la plupart des études n'envisageaient pas d'apports additionnels de nitrate ou de nitrite. Enfin, la concentration de nitrate dans l'eau n'est qu'un des facteurs étiologiques de la méthémoglobinémie (ainsi, l'ingestion de vitamine C peut être importante[15] ), et il y a de grandes variations de susceptibilité entre les individus.

### **I.3.3.3. Pouvoir cancérogène**

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

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

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

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

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

Au moyen d'un questionnaire détaillé, on a évalué la consommation quotidienne de nitrates, de nitrites, de vitamines, de légumes frais, de salaisons, et autres. Le nitrate alimentaire était associé à un risque moindre de cancer de l'estomac (risque relatif [RR] = 0,66,  $p = 0,00002$ ), tandis que pour le nitrite le risque était accru (RR = 1,7,  $p = 0,0006$ ). Parmi les autres facteurs qui réduisaient le risque, citons la consommation de vitamine C et



d'agrumes; cela pourrait expliquer la réduction du risque associée au nitrate, vu qu'il vient en grande partie de légumes verts à haute teneur en vitamine C. On n'a pas examiné l'apport de l'eau potable, on a simplement observé une légère diminution du risque chez les personnes consommant de l'eau d'un service municipal par rapport à celles consommant de l'eau d'un puits privé (RR = 0,86, p = 0,03).

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

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

Plusieurs études chez le rat, au cours desquelles on avait administré du nitrite de sodium dans les aliments ou l'eau potable, ont montré une incidence accrue de tumeurs, [56], [47] tandis que d'autres n'ont pas permis d'établir de lien positif entre l'ingestion de nitrites et l'incidence de tumeurs. [45], [48] Ainsi, on a observé une faible, mais statistiquement significative, augmentation de papillomes spin cellulaires du pré estomac chez huit (18 pour cent) des 45 rats MRC Wistar ayant reçu 3 000 mg/L de nitrite de sodium dans l'eau potable pendant au moins un an, et conservés jusqu'à leur mort; deux (2 pour cent) seulement des 91 rats témoins ont montré de telles tumeurs. [46] Des tumeurs bénignes du foie ont également été induites chez des rats Wistar mâles ayant reçu 800 et 1 600 mg/kg de nitrite de sodium dans les aliments (ce qui correspondait environ à 40 et 80 mg/kg p.c.) pendant 92 semaines; à la fin de la période, l'incidence de tumeurs (5/19) dans le groupe ayant reçu la plus forte dose accusait une différence statistiquement significative (p <0,05) par rapport à celle (0/19) du groupe témoin. Il faut noter que cette étude ne portait que sur un nombre limité d'animaux du même sexe. [47]

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

#### **I .3.3.4. Pouvoir mutagène**

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

Selon certaines indications, le nitrite ou le produit des réactions de nitrosation seraient mutagènes. Le nitrite de sodium a induit des lésions cytogénétiques *in vivo* chez le rat, la souris et le lapin, et *in vitro* dans des cellules BSC-1 et HeLa. [50] Des sécrétions gastriques d'un adulte normal à jeun, additionnées de nitrite à un taux presque 30 fois supérieur à celui que l'on peut obtenir après un repas riche en nitrite, ont provoqué des mutations de la souche TA1537 de *Salmonella typhimurium*. [51] On a également constaté lors d'expériences sur des cellules d'embryons de hamsters dorés de Syrie que le nitrite était un mutagène transplacentaire. [52]

#### **I .3.3.5. Effets sur la reproduction et tératogénicité :**

Les résultats d'une récente étude australienne sur 218 paires cas-témoins semblaient indiquer la possibilité d'une association entre la concentration estimée de nitrate dans l'eau consommée pendant la grossesse et les malformations congénitales. On mentionnait que le

risque d'avoir un enfant atteint de malformation était trois fois plus grand pour les femmes buvant de l'eau contenant de 5 à 15 mg/L de nitrate; ce risque passait à quatre fois lorsque la concentration dépassait 15 mg/L. [53] On peut cependant douter de l'exactitude des estimations de la concentration de l'eau en nitrate qui ont été faites pour cette étude. [54] De plus, l'augmentation du risque pour toutes les malformations observées, semble nuire à l'hypothèse voulant que le nitrate soit responsable. Par ailleurs, les constatations n'ont pas été confirmées par les résultats préliminaires d'une étude épidémiologique et écologique dans l'est de l'Angleterre[55] et d'une étude cas-témoins au Nouveau-Brunswick. [56] Dans cette dernière étude, les concentrations de nitrate dans l'eau ne montraient pas d'association statistique avec les anomalies congénitales du système nerveux central. Bien que la direction de l'association causale (RR = 1,04, 1,22 et 2,30 pour l'exposition à des doses de 1,25, 6,25 et 26 mg/L, respectivement) ait été la même que dans l'étude australienne, cette association n'était pas aussi forte.

Aucun effet tératogène du nitrite n'a été observé après l'administration de 80 mg/kg p.c. au jour 15 de la gestation chez des rates [57] ni après l'administration de 80 ou 110 mg/kg p.c. chez la souris pendant la gestation. [58] Toutefois, la progéniture a été affectée, puisque l'on a constaté une diminution de la taille de la portée, de la survie périnatale et du poids des animaux à peine sevrés après l'administration de 1 g/L de nitrite de sodium dans l'eau potable, avant et pendant la gestation chez la souris. [59] On a constaté des augmentations passagères du taux de MetHb et une altération de la fonction motrice chez les souriceaux à peine sevrés de mères exposées à 110 mg/kg p.c. de nitrite de sodium pendant la gestation. [58]

#### I.3.4. 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 nitrate 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 nitrate dans l'eau, facile miniaturisation et faible consommation d'énergie. Cependant, les cellules électrochimiques conventionnelles sont grandes et ne convient pas comme appareil portable. Certaines recherches [9-10] indiquent que la détection des nitrates a été fait 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.

#### **I.4. Conclusion**

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

### I.5. Références

- [9] Bakker E , Buhlmann 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.
- [9] **M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant**,  
"Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts". *J. Am. Chem. Soc.*, Vol., 114, 1992, pp. 5883–5884.
- [12] **D. R. Jayasundara, R. J. Cullen, L. Soldi, P. E. Colavita**,  
"In Situ Studies of the Adsorption Kinetics of 4-Nitrobenzenediazonium Salt on Gold", *Langmuir*, Vol. 27, 2011, p. 13029.
- [14] **A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chausse, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-UI**,  
"Grafting of Nitrophenyl Groups on Carbon and Metallic Surfaces without Electrochemical Induction", *Chem. Mater.*, Vol. 17, 2005, p. 491.
- [27] **M. F. W. Dunker, E. B. Starkey, G. L. Jenkins**,  
"The Preparation of Some Organic Mercurials from Diazonium Borofluorides", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 58, 1936, p. 2308.
- [29] **M. Kodama, T. Koike, A. B. Mahatma, E. Kimura**  
"Thermodynamic and kinetic studies of lanthanide complexes of 1,4,7,10,13-pentaazacyclopentadecane-N,N',N'',N''',N''''-pentaacetic acid and 1,4,7,10,13,16-hexaazacyclooctadecane-N,N',N'',N''',N''''-hexaacetic acid", *Inorg. Chem.*, Vol. 30, 1991, pp. 1270–1273.
- [37] **A. Ruggeri, Jr., C. Prati, A. Mazzoni, C. Nucci, R. Di Lenarda, G. Mazzotti, L. Breschi**, "Effects of citric acid and EDTA conditioning on exposed root dentin: An immunohistochemical analysis of collagen and proteoglycans", *Archives of Oral Biology*, Vol. 52(1), 2003, pp. 1 - 8.
- [38] **R. A. Bulman**,

" The chemistry of chelating agents in medical sciences. In: *Coordination Compounds: Synthesis and Medical Application*", Struct. Bonding, Vol. 67, 1987, Springer, Berlin, Heidelberg , pp. 91-141.

**[31] Md. Aminur Rahman, Deog Su Park, Mi-Sook Won, Su-Moon Park, Yoon-Bo Shim,**

"Selective Electrochemical Analysis of Various Metal Ions at an EDTA Bonded Conducting Polymer Modified Electrode", *Electroanal.*, Vol. 16, 2004, pp. 1366-1370.

**[40] Joan F. Markley,**

"Removal of Polymeric Plutonium from Mice by Combined Therapy with the Calcium Chelate and Penta-ethyl Ester of DTPA ", *Int. J. Rad. Biol.*, Vol. 7(4), 1963, pp. 405–407.

**[41] R. B. Lauffer,**

"Paramagnetic metal complexes as water proton relaxation agents for NMR imaging: theory and design", *Chem. Rev.*, Vol. 87 (5), 1987, pp. 901–927.

**[43] M. B. Inoue, M. Inoue, I. C. Muñoz, M. A. Bruck, F. Quintus,**

"Syntheses of new 15-membered and 16-membered macrocyclic ligands with three pendant acetato groups and the structures of the gadolinium (III) complexes", *Inorg. Chim. Acta*, Vol. 209(1), 1993, pp. 29–34.

**[50] Y. Zhang, Y. Li, L. Yang, X. Ma, L. Wang, Z. Ye,**

"Characterization and adsorption mechanism of Zn<sup>2+</sup> removal by PVA/EDTA resin in polluted water", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 178, 2010, pp. 1046–1054.

**[51] L. Yang, Y. Li, L. Wang, Y. Zhang, X. Ma, Z. Ye,**

"Preparation and adsorption performance of a novel bipolar PS-EDTA resin in aqueous phase", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 180, 2010, pp. 98–105.

**[52] E. Repo, L. Malinen, R. Koivula, R. Harjula, M. Sillanpää,**

"Capture of Co (II) from its aqueous EDTA-chelate by DTPA-modified silica gel and chitosan", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 187, 2011, pp. 122–132.

**[53] E. Repo, J.K. Warchol, A. Bhatnagar, M. Sillanpää,**

"Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan-silica hybrid materials", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 358, 2011, pp. 261–267.

*Chapitre II:*  
*Expérimentation et techniques*  
*utilisées*

## **II.1. Introduction**

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

Les techniques utilisées dans ce travail, qui sont: la méthode des ondes carrées (swv) et la voltampérométrie cyclique (VC).

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

## **II.2. DISPOSITIF EXPERIMENTALES :**

### **II.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

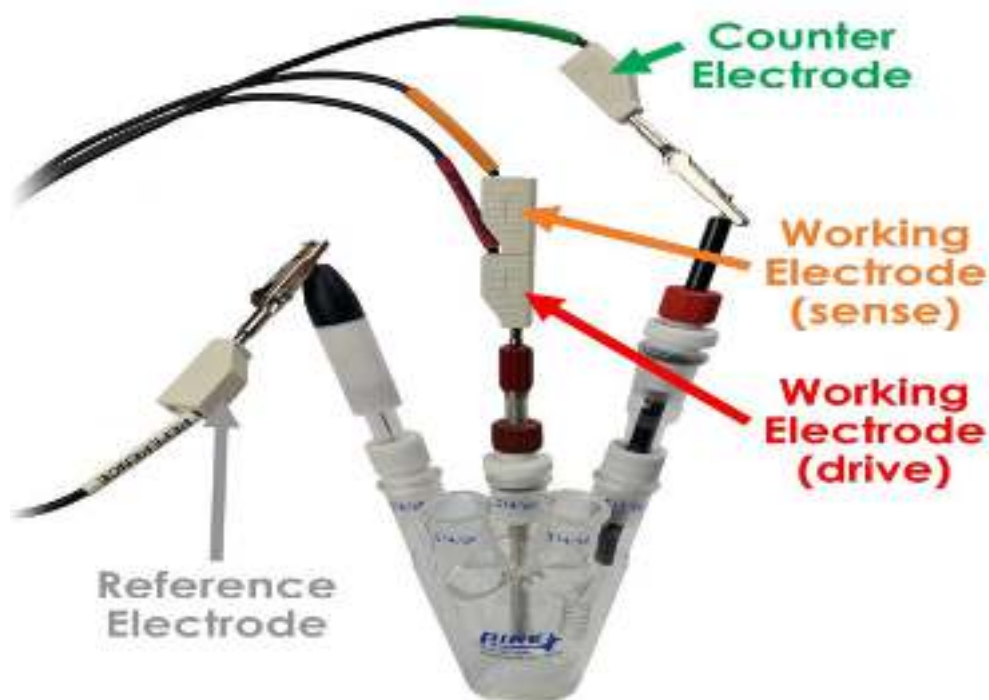


critique, comme mentionné ci-dessus. La position de l'électrode de référence ne doit pas interférer avec le transfert de masse des espèces d'électrolytes. Deux configurations typiques sont illustrées à la **figure II.3**.

Généralement, la cellule constitue trois compartiments qui peut être séparé 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 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).

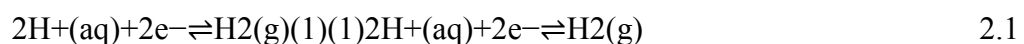


**Figure II-1** . Configuration typique d'une cellule à trois électrodes.

### II .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



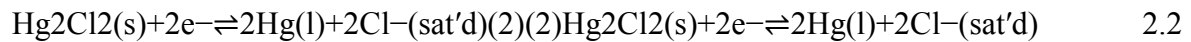
avec un potentiel de demi-cellule assigné arbitrairement une valeur de zéro ( $E^0 = 0,000 \text{ V}$ ). Des tableaux de valeurs de potentiel d'électrode pour de nombreux couples redox par rapport au SHE sont couramment disponibles. L'application pratique du SHE est limitée par les difficultés à préparer des solutions contenant  $\text{H}^+$  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 ( $\text{Ag} / \text{AgCl}$ ).

#### II .3.1. Électrode au calomel saturé (SCE)

Le SCE est une demi-cellule composée de chlorure mercureux ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , 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.

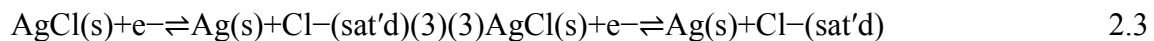
La demi-réaction est décrite par :



avec un potentiel de 0,241 V par rapport au SHE à 25 ° C. L'agencement à double jonction du SCE, 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.

### II .3.2. 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 34, à droite.

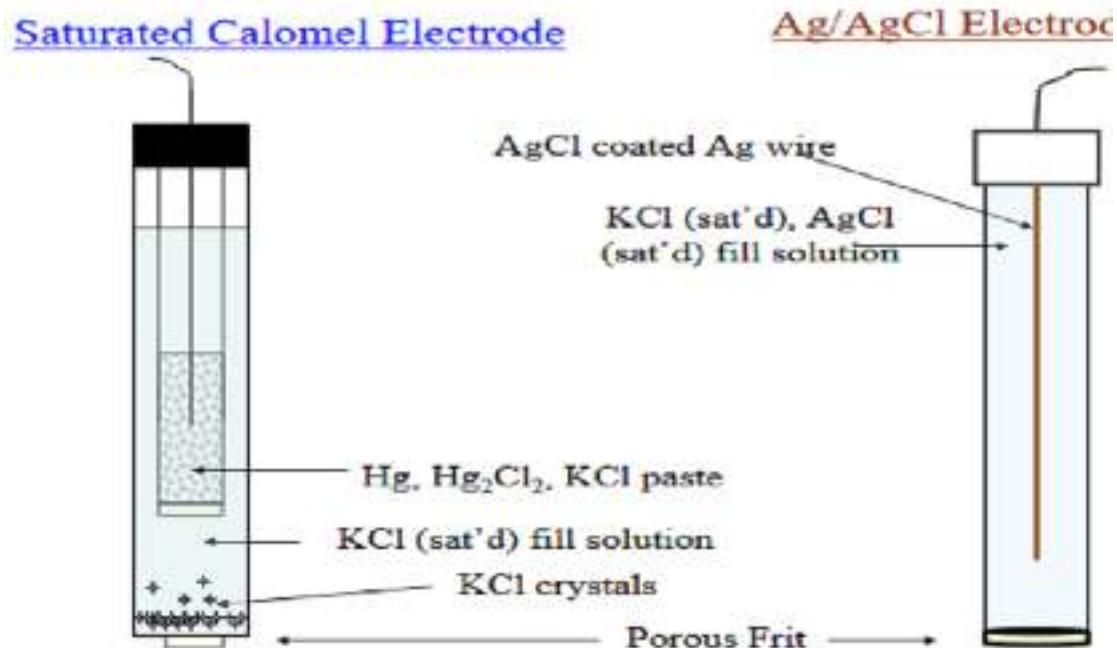


Figure II-2 : Schéma représentatif de deux types d'électrode de référence.

### II .3.3. 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.

**II .3.4. 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 caractéristiques 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, propriétés mécaniques, coût, disponibilité et toxicité.

Une gamme de matériaux ont trouvé une application comme électrodes de travail pour l'électro analyse. Le plus populaire sont ceux impliquant du mercure, du carbone ou des métaux nobles (en particulier le platine et or).

**II .3.4.1. Eléctrode de carbone :**

Le carbone est le matériau d'électrode le plus couramment utilisé en chimie électro analytique 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'électro activité, 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 micro fluidiques.

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.

### II a. Carbone vitreux

Complètement composé de carbones  $sp^2$ , le carbone vitreux est un matériau nongraphitique 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. (livre hand book) Le glassy carbon (GC), est l'électrode de carbone la plus couramment utilisée pour l'électro-analyse [4-5].

Il est disponible dans une variété d'architectures, y compris les tiges, disques et plaques. Le matériel est préparé par traitement thermique de poly-acrylonitrile (PAN) ou de résine phénolique sous pression à des températures comprises entre 1000 et 3000 C. Le traitement thermique est souvent appliqué lentement sur des jours et provoque l'expulsion des atomes non carbonés. Cela produit un carbone conjugué microstructure. Le squelette de polymère d'origine reste largement intact, empêchant la formation de domaines graphitiques étendus [6-8].

La microstructure résultante est un complexe des rubans graphitiques entrelacés avec des valeurs  $L_a$  et  $L_c$  de ca. 50 et 15 Å, respectivement [9-10].

Le modèle accepté pour la microstructure GC est celui proposé par Jenkins et Kawamura [10].

Le ruban de carbone  $sp^2$  entrelacé donne lieu à 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<sup>-1</sup> 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[11-12].

**II.4. Théorie sur les techniques électrochimiques**

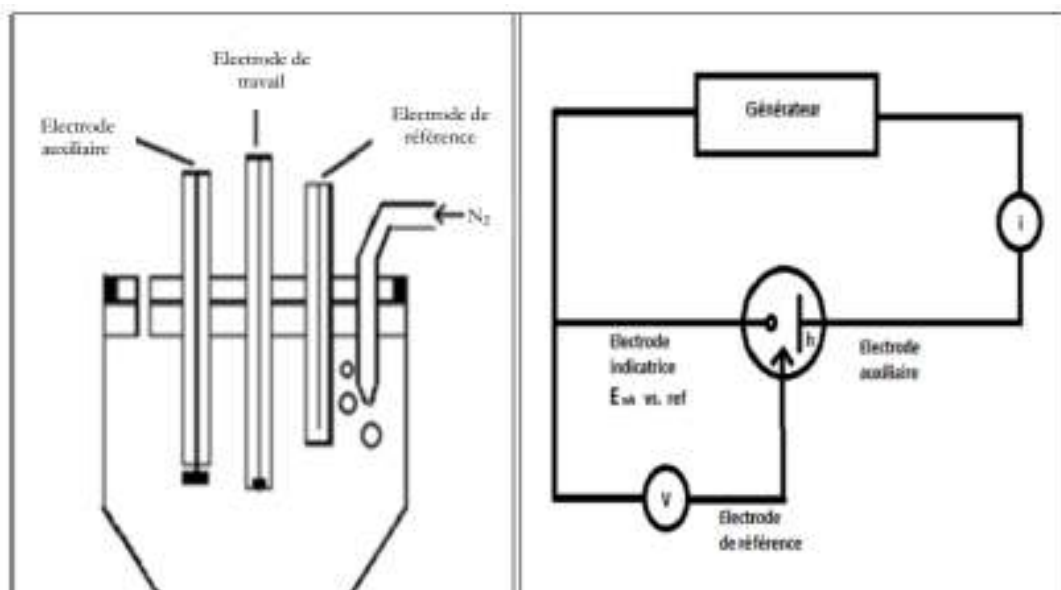
Le système d'acquisition est constitué d'un potentiostatgalvanostat EC-lab SP 300 couplé à une acquisition numérique informatisée à l'aide du logiciel.

Les méthodes électrochimiques peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré [13]. On peut ainsi distinguer:

**II.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 (indicatrice), électrode de référence et une électrode auxiliaire) plongées dans un électrolyte support placé dans la cellule électrochimique, sans agitation de la solution d'électrolyte (régime de diffusion naturel) « **FigureII.1** ».



**Figure II-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 [4].

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

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

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

La principale propriété de la 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...).

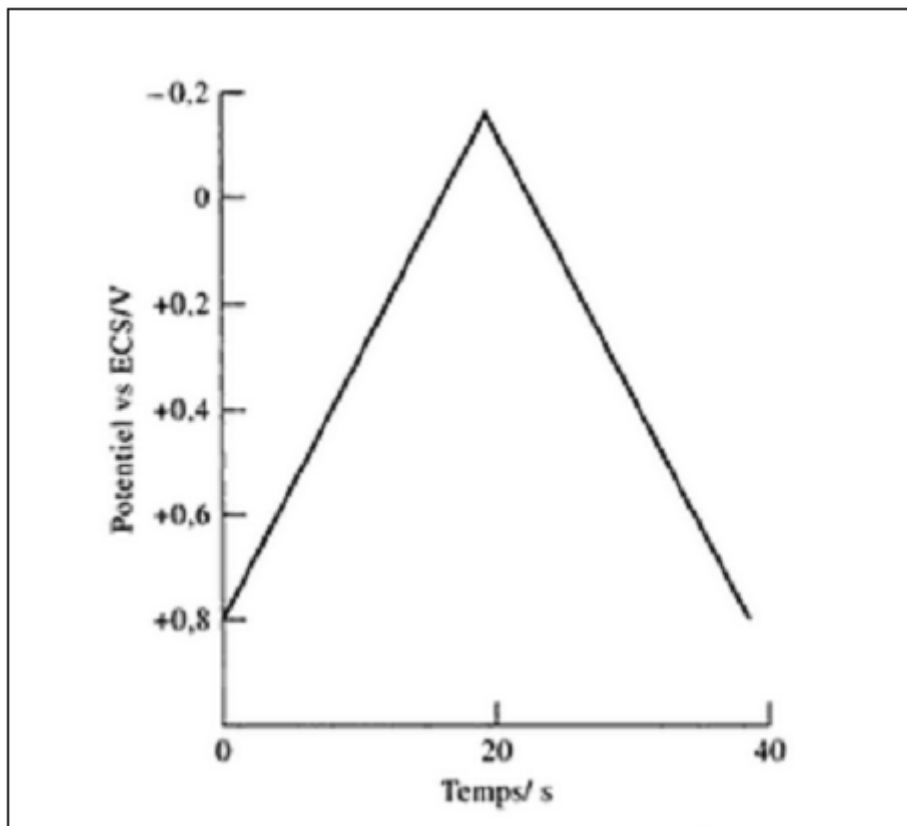
La voltampérométrie cyclique (VC), est une méthode d'analyse électrochimique utilisée pour étudier la réponse en courant d'une électrode statistique immergée dans une solution non agitée soumise à une tension de forme triangulaire telle que celle présentée à la « **Figure II.1** », on applique une tension 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 (comme c'est le cas de la « **Figure II.3** ») 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 II-4** : Programmation en tension utilisée en voltampérométrie cyclique pour obtenir le voltampérogramme de la figure 2.3 [14].

« **Figure II.3** » représente la réponse en courant en fonction de la tension appliquée est soumis a un balayage en tension de la « **Figure II.2** ». 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 ( $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + e$ ). A des potentiels plus positifs, ce courant augmenterait rapidement pour devenir très élevé. Quant la tension devient largement positive, un courant cathodique apparait (point B) issu de la réduction de l'espèce oxydée produite à l'aller ( $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ ). 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 [14].

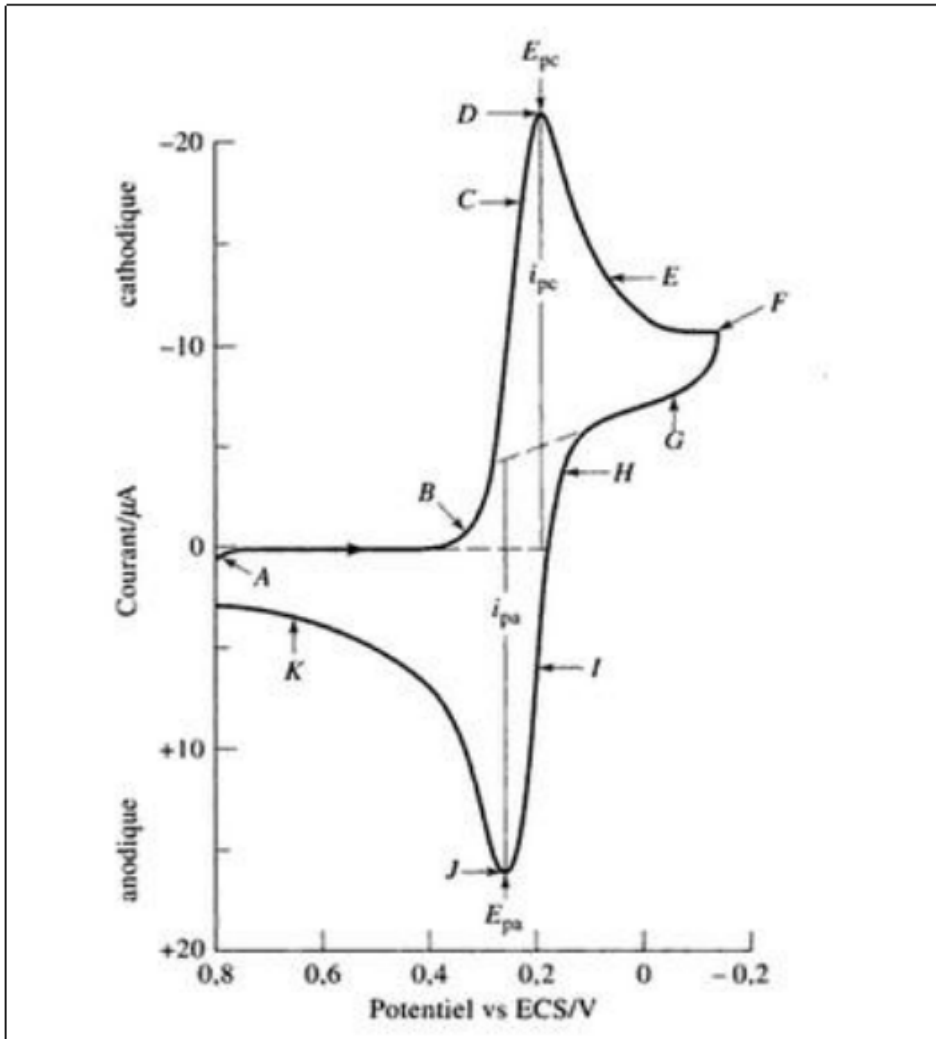


Figure II-5: Voltampérogramme cyclique d'une solution 6.0 mM en K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> et 1.0M en KNO<sub>3</sub>[8].

$I_{pc}$ ,  $I_{pa}$ : Courant de pic cathodique et anodique,

$E_{pc}$ ,  $E_{pa}$ : potentiel de pic cathodique et anodique,

$E_{pc/2}$ ,  $E_{pa/2}$ : potentiel à mi-hauteur des pics cathodique et anodique,

$\Delta E_p$ : différence de potentiel entre  $E_{pc}$  et  $E_{pa}$

**II .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. [15, 16] pour des systèmes rapides, et par Delahay [8] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par Matsuda et al. [12] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nickolson et tous. [17] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$K_S$ : Constante de vitesse,

$\alpha$ : Coefficient de transfert,

$D$ : Coefficient de diffusion ( $cm^2 \cdot s^{-1}$ ),

C: Concentration,

V: Vitesse de balayage (V. s-1),

A: Aire de l'électrode (cm<sup>2</sup>),

n: Nombre d'électrons.

### II .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

$$(I_P = f(V^{1/2})) \text{ et } (E_P = f(\log V))$$

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  $-30 \text{ mV}$  ; il s'agit d'un transfert de charge lent.

- Si  $E_P = f(\log V)$  est une courbe et  $I_P = f(V^{1/2})$  est une droite; on affaire à des processus semi – rapide.

Dans ce cas; on note que pour un processus régit par la diffusion; le courant de pic est proportionnel à la concentration analytique de l'espèce 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  $V_{\text{globale}} \text{ (mole. s}^{-1} \text{ cm}^2 \text{)}$  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. ( $\text{A. cm}^{-2}$ );

A : l'aire de l'électrode de travail ( $\text{cm}^2$ );

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

$C_R$  et  $C_O$  : concentration red et ox( $\text{mol.cm}^{-3}$ ).

#### II.4.4. Facteurs influençant la vitesse de la réaction électrochimique

Considérons une réaction électrochimique globale  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$  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 II.4** » En générale, le courant (ou la vitesse de la réaction électrochimique) dépend de la vitesse de processus [3] tels que :

- Le transfert électronique (transfert de charge) : c'est-à-dire le transfert des électrons de l'électrode vers les espèces électroactives ou inversement. Décrit par la loi de Butler Volmer, ce phénomène implique que le courant évolue de façon exponentielle en fonction de la surtension appliquée à l'électrode de travail. Il dépend de la nature de l'électrode de travail.

- Le transfert de matière : c'est-à-dire le transport des espèces électroactives vers l'interface électrode-électrolyte. Ce transport a lieu par diffusion et il est décrit par les lois de Fick. Il en découle que le courant est proportionnel à la concentration en solution de l'espèce électroactives 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 [18].
- 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) [3].

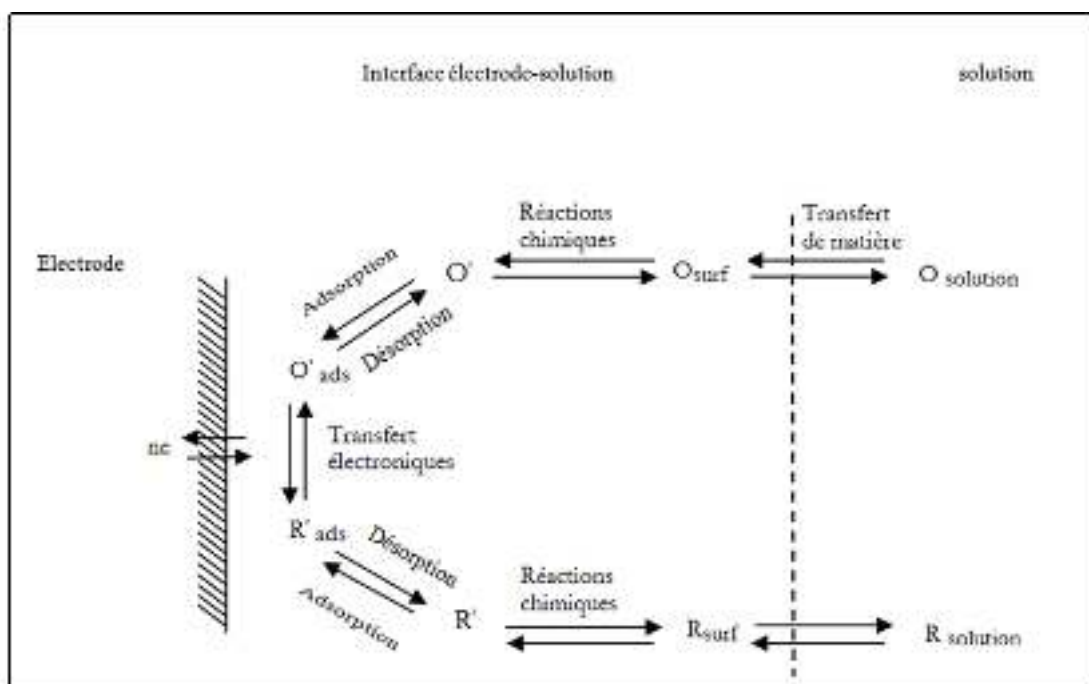


Figure II-6 : Différentes étapes d'une réaction électrochimique générale [3].

#### II.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 [19], et aussi pour fonctionnaliser la surface d'électrode de travail par électro-greffage

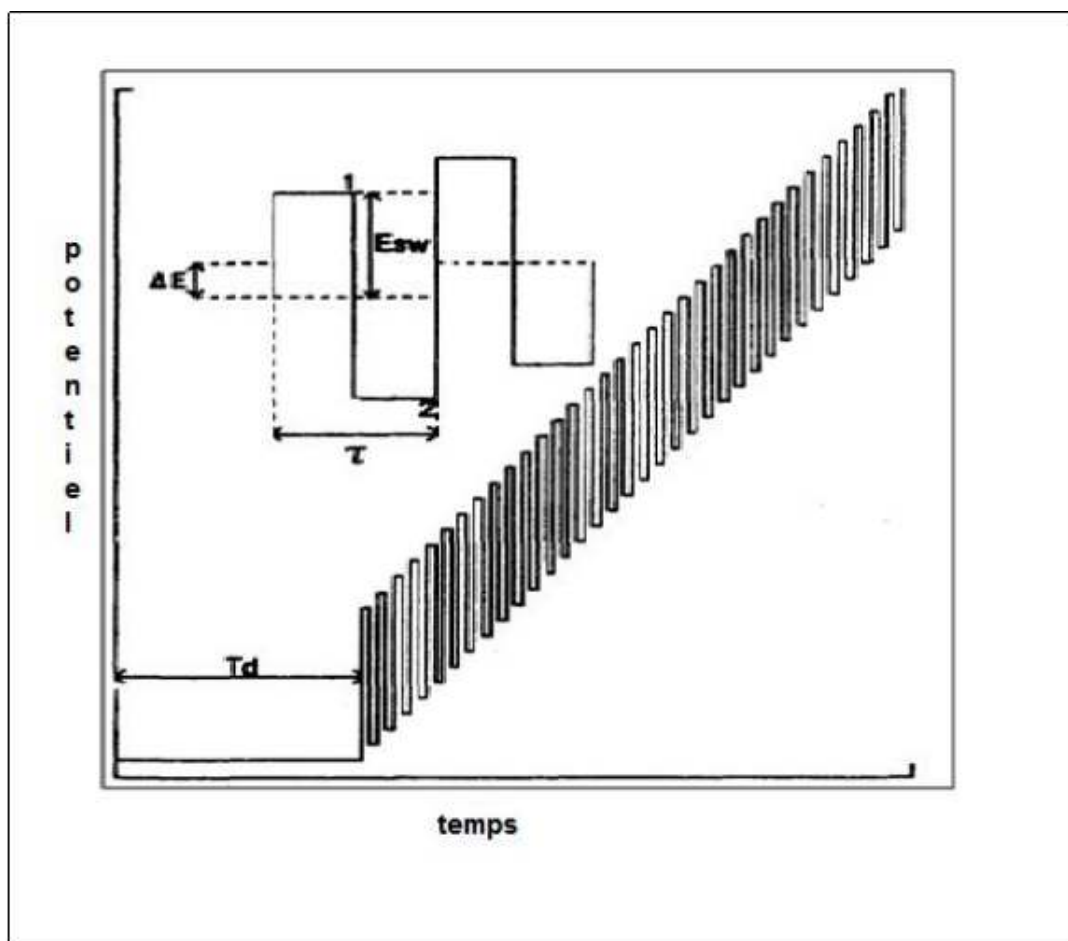
(par exemple électro-greffage de sel de diazonium sur la surface d'électrode [20-11]. Cette technique non invasive qui ne requiert pas d'instrumentation complexe permettant des applications courantes en laboratoire. Il est possible d'employer cette technique non seulement pour caractériser le comportement 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 [20-12], le brome [13] l'hydrazine [23], les nitrites[24], et ainsi que le phénol [25].

### II.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  $\Delta E$ .

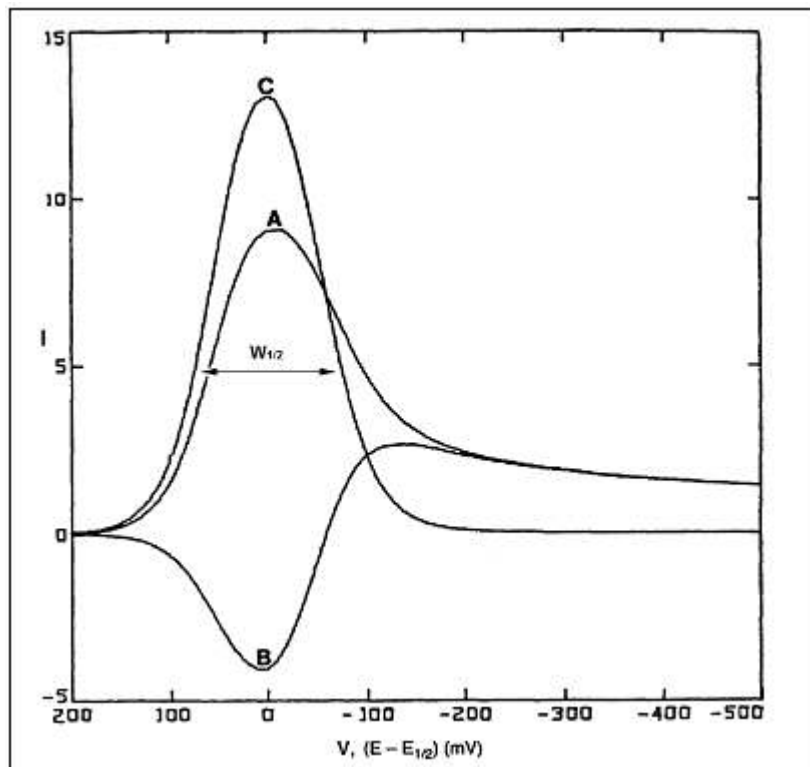
Le signal mesuré est la différence  $\Delta I = I_c - I_f$  entre les courants mesurés à la fin de chaque montant,  $I_c$  (courant capacitif à  $t_1$ ) et pulse descendant de l'onde carrée,  $I_f$  (courant faradique à  $t_2$ ) voire « **figure II.10** ».

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  $0.5 \text{ V s}^{-1}$ ) et ainsi d'améliorer la sensibilité avec des limites de détection très faibles, en prenant avantage des réponses. Non seulement par la réduction du temps d'analyse (un voltammogramme peut être enregistré en quelques secondes), mais également par une augmentation du rapport  $(I_f / I_c)$ . En effet, après une variation instantanée de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique.



**Figure II-7** : Variation de potentiel en fonction du temps d'un voltammogramme à onde carrée [26].





**Figure II-8** : Voltammogramme à onde carrée pour un système réversible,  $I_c$ ,  $I_f$  et  $\Delta I$  représentent respectivement, le courant aller (A), le courant retour(B) et le rapport entre les deux courants  $I_c$ ,  $I_f$ (C) [26].

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

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

Avec

- $\delta I_p$  : Le courant différentiel (A) ;
- $C$  : La concentration de l'espèce électroactive (mol m<sup>-3</sup>) ;
- $D$  : Le coefficient de diffusion (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) ;
- $\Delta E$  : L'amplitude du signal carré (V).

Dans le domaine de fréquences où le système peut être considéré comme réversible (  $I$ proportionnel à la concentration des analytes) et pour de faibles amplitudes de

potentiel, la courbe obtenue présentée en « **Figure II.11.** » a une forme gaussienne et la largeur à mi-hauteur du pic  $W_{1/2}$  est définie par la relation suivante :

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

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 [26].

### II.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 [27, 28], des extraits de cendres volantes et des eaux minérales [29], de l'eau minière [30], des repas [31], des eaux usées [32,33], de l'eau, des aliments et des échantillons pharmaceutiques [34].

### II.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.

#### II.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  $\text{cm}^{-1}$  à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les radiations infrarouges dont les longueurs d'onde dépassent 100  $\mu\text{m}$ , 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 $\mu\text{m}$  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. [35] Ce spectrophotomètre comporte cinq parties principales, comme est montré au niveau de ce Schéma.

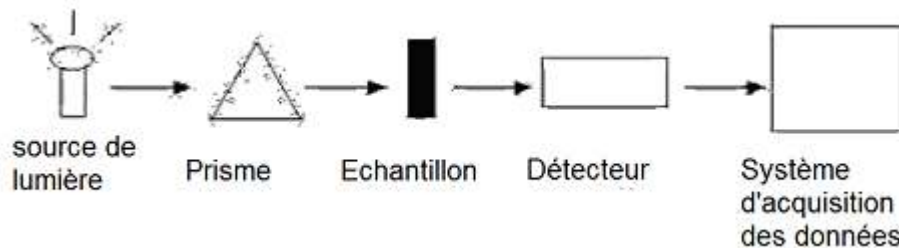


Figure II-9 : Dispositif de l'infrarouge.

### II.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.

### II.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 :

$\epsilon$  : 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.

**II.7. Conclusion**

Dans ce chapitre nous nous sommes consacrés à détailler les techniques électrochimiques d'analyse. Ces techniques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en œuvre, elles peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré, seules les techniques qui ont été utilisées sont détaillées. En l'occurrence, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la voltampérométrie cyclique (VC) et la voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV). La principale propriété de la VC est sa capacité à donner des informations qualitatives sur une réaction d'oxydo-réduction produisant à l'interface de l'électrode. SIE a été largement utilisée pour étudier la cinétique des réactions aux électrodes, elle est fréquemment utilisée pour la détermination des paramètres de transfert de charge et les études de structure du double couche, les propriétés interfaciales d'une surface d'électrode et sa capacité pour la caractérisation des interfaces électrode/électrolyte. Elle est une méthode utile pour rechercher l'état de la surface de l'électrode après modification. La SWV a été utilisée pour la caractériser électrochimiquement les surfaces des (bios) capteurs. Elle est rapide, précise et rentable, et très importante pour la détection sélective et sensible des ions du Zinc dans des échantillons des eaux de surface et des eaux de mer. Le principal avantage de la SWV est de permet la variation du potentiel à des vitesses de balayage beaucoup plus élevées et ainsi d'améliorer la sensibilité avec des limites de détection très faibles, en prenant avantage des réponses.

**Références bibliographiques de chapitre 02****[1] M. Pourbaix,**

"Atlas d'équilibres électrochimiques", Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 40.

**[2] I. Naranjo Rodriguez, J. L. Hidalgo de Cisneros,**

"Organic analysis in environmental samples by electrochemical methods. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Instrumentation and Application", John Sons, United Kingdom, 4(2000) 3035-3064.

**[3] A. Bard and L. Faulkner,**

"Electrochemical methods: Fundamentals and applications", John Miley & sons, Inc. 2001.

**[4] Z. Borkowska et al,**

"Double layer structure at the mercury/N-methylformamide interface", J. Electroanal. Chem., Vol. 124, 1981, pp. 263-275.

**[5] A.M. Bond**

"Techniques and procedures for polarography in anhydrous hydrogen fluoride: Fabrication of a teflon DME by electrical discharge", J. Electroanal. Chem., Vol. 39, 1972, pp.137-146.

**[6] C. Lamy, P. Malaterre,**

"Analyse théorique du fonctionnement et de la stabilité d'un système potentiostatique a large bande passante avec correction automatique de chute ohmique", J. Electroanal. Chem., Vol. 32,1971, pp.137-151.

**[7] J. Tacussel,**

"Facteurs déterminant le temps de réponse d'un potentiostat. Technique nouvelle pour la mise en œuvre de la méthode de la "préimpulsion" potentiostatique", J. Electrochim. Acta., Vol. 11, 1966, pp.437-447.

**[8] P. Delahay,**

"Unified Theory of Polarographic Waves<sup>1</sup>", J. Am. Chem. Soc., Vol. 75(6), 1953, pp. 1430–1435.

**[9] H. Matsuda, Y. Ayabe,**

"The theory of the cathode-ray polarography of Randles-Sevcik, Zeitschrift fuer Elektrochimie and Angewandte Physikalische Chemie", Z. Electrochem., 59, 1955, pp. 494-503.

**[10] 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.

[11] **Z. Üstündağ, A. Osman Solak,**

"EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization", *Electrochim.Acta* , Vol. 54(26), 2009, pp. 6426–6432.

[12] **W. Zhang , J. Yin , F. Min , L. Jia, D. Zhang, Q. Zhang, J. Xie ,**

"Cyclic voltammetry analysis of copper electrode performance in Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> solution and optical property of electrochemical synthesized CuWO<sub>4</sub> nanoparticles", *J. Alloys and Compounds*, Vol. 690, 2017, 221-227.

[13] **B. Bennett, J. Chang, A. J. Bard,**

"Mechanism of the Br<sub>2</sub>/Br<sup>-</sup> Redox Reaction on Platinum and Glassy Carbon Electrodes in Nitrobenzene by Cyclic Voltammetry", *Electrochim. Acta*, Vol. 219, 2016, pp. 1–9.

[14] **D. Arvid Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman,**

"Principes d'analyse instrumentale, traduction et révision scientifique de la 5<sup>eme</sup> édition américaine par Claudine Buess-Herman et Freddy Dumont", (Université libre de Bruxelles), 2003 p.655.

[15] **J. E. B. Randles,**

"A cathode ray polarograph", *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 44, 1948, p.327.

[16] **A. Ševčík, Collect. Czech,**

"Oscillographic polarography with periodical triangular voltage", *Chem. Commun.*, Vol.13,1948, pp. 349-377. <https://doi.org/10.1135/cccc19480349>.

[17] **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.

[18] **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.

[19] **G.CAUQUIS et D.SERVE,**

"Quelques observations relatives aux voltammétries sur électrode de carbone vitreux dans les milieux aprotiques", *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 34,1972, pp. A1-A6.

[20] **R. BOURGEOIS et A. DELAY**

" Contribution de la voltammétrie a l'étude du comportement électrochimique, sur électrode de mercure, de certains ortho- et para-nitrophenylazobenzènes", *Electrochim. Acta*, Vol.22(8), 1977, pp. 857-865.

**[21] 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.

**[22] 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.

**[23] H. Heydari, M. B. Gholivand , A. Abdolmaleki,**

"Cyclic voltammetry deposition of copper nanostructure on MWCNTs modified pencil graphite electrode: An ultra-sensitive hydrazine sensor", *Mater. Sci. Eng. C*, Vol. 66, 2016, pp. 16–24.

**[24] A. Terbouche , S. Lameche, C. Ait-Ramdane-Terbouche, D. Guerniche , D. Lerari, K. Bachari, D. Hauchard ,**

"A new electrochemical sensor based on carbon paste electrode/Ru(III) complex for determination of nitrite: Electrochemical impedance and cyclic voltammetry measurements", *Measurement* , Vol. 92, 2016, pp. 524–533.

**[25] B. Idbelkas, D. Takky,**

"Traitement électrochimique d'eaux usées chargées de phénol : étude comparative sur des électrodes de dioxyde de plomb et de platine", *Ann. Chim. Sci. Mat.*, Vol. 26 (2), 2001, pp. 33-44.

**[26] Joseph WANG,**

"Analytical electrochemistry, Second Edition", Wiley-VCH; 2000, pp 72, 73

**[27] 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.

**[28] 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.

**[29] 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.

**[30] 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.

**[31] 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.

**[32] 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

**[33] 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.

**[34] 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.

**[35] Y. Hu, B. Liang, L. Fang, G. Ma, G. Yang, Q. Zhu, S. Chen, and X. Ye,**

"Antifouling Zwitterionic Coating via Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization on Enzyme-Based Glucose Sensors for Long-Time Stability in 37 °C Serum", *Langmuir*, 2016, Vol. 32 (45), pp. 11763–11770.

*Chapitre III:*

*Etude comparative*

### III.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous nous sommes fait une recherche bibliographique sur deux travaux, **la première travail** 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 pures. 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.

Et **le deuxième travail**, ils sont intéressés à l'élaboration d'un nouveau capteur électrochimique basé sur une électrode de carbone vitreux (CV) modifiée avec une membrane en PVC plastifié comprenant du nitrate de tétradodécylammonium nitrate (TDAN) et deux plastifiants différents [bis (2-éthylhexyl) sebcate (DOS) et di-butyle phtalate (DBP)] pour la détection des ions du nitrate ont été déposés électrochimiquement sur la surface d'électrode de carbone vitreux (CV). la voltamétrie cyclique (VC), a été utilisé pour la caractérisation du capteur sélectif élaboré.

La sensibilité et la sélectivité du nouveau capteur élaboré pour la détection du nitrate ont été étudiées et testées dans des solutions aqueuses et réelles à pH 7. En plus du

nitrate, les ions de chlore ont été utilisés pour les mesures d'interférence. ils sont choisis la wilaya de KHANCHELA pour tester le nouveau capteur de nitrate.

### III.2. Préparation de l'électrode de carbone vitreux

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

#### ✓ Polissage et rinçage

Le carbone vitreux est un matériau beaucoup plus dur. Et les tapis de polissage sont des suspensions diamantées et Le dernier est un tapis, à base de coton, pour affiner le polissage. « **Le tableau III.1** » précise les différentes étapes du protocole.

Polissage	Tapis : Carbure de silicium (SiC) P1200 15 $\mu$ m / t=10s / H <sub>2</sub> O / r=100rpm	
	Tapis : Presi PAD TOP Ø250 / t=60s / Suspension diamantée Presi 9 $\mu$ m / r=400 tr.min-1	
	Tapis : Presi PAD RAM Ø250 / t=60s / Suspension diamantée Presi 3 $\mu$ m / r=300 tr.min-1	
	Tapis : Presi PAD RAM Ø250 / t=60s / Suspension diamantée Presi 1 $\mu$ m / r=200 tr.min-1	
	Tapis : Presi PAD NT Ø250 / t=60s / Suspension diamantée Presi 1/4 $\mu$ m / r=100 tr.min-1	
Rinçage	H <sub>2</sub> O MilliQ + EtOH	
	Ultrasons 5min dans EtOH	x3
	Lavage H <sub>2</sub> O MilliQ + EtOH	
	Lavage H <sub>2</sub> O MilliQ	

**Tableau III-1** : Protocole de polissage et rinçage d'une électrode de carbone vitreux [1].

L'électrode de carbone vitreux a été manuellement poli avec la poudre d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, classent 0,05  $\mu$ m) jusqu'à ce qu'une surface de miroir a été obtenue. Ensuite l'électrode a été laissée en acétone pour 5 minutes et dans le pyranah pour 2 minutes,

respectivement, pour éliminer les micros particules absorbées sur la surface de l'électrode. 15  $\mu\text{L}$  de la membrane préparée a été déposé sur la surface de l'électrode puis a été laissé sécher en air libre pendant 12 heures.

### **III.3.élaboration d'un capteur électrochimique pour la détection de nitrate :**

**Nous avons faire une recherche bibliographique et on trouve :**

**Soutenue par Araar Hala**

**Thème Synthèse et élaboration de nouveau capteur chimique sélectif pour la détection du Nitrate dans les milieux réels.**

#### **III.3.1. 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 0,1M.

La solution tampon utilisée est le tampon acetate /acide acitique 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 acitique.

#### **III.3.2. Elaboration du capteur électrochimique pour la detection des Nitrates dans l'eau**

##### **III.3.2.1. Synthese de l'ionophore**

l'ionophore utilisé dans la membrane est melaminium chloride pentachlorocuprate.

##### **III.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 sbecate, DBP de Sigma-Aldrich.

#### **III.3.3 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 M KCl en présence du couple redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/4-$  (5/5 mM) .

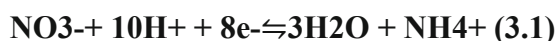
Sur l'électrode nue, les pics en oxydation et en réduction de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/4-$  sont visibles à

0,22 V et 0,13 V, respectivement. On constate que l'intensité de ces pics diminue de façon importante sur les électrodes modifiées.

### III.4. Optimisation des résultats expérimentaux :

#### III.4.1. L'effet du pH

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  $\text{NH}_2\text{OH}$  ou de  $\text{NH}_3$ , selon l'équation suivante [2] :



il est très important de choisir la valeur du pH appropriée [3,4].

#### III.4.2 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 solvatation et de la distribution de l'ionophore dans la matrice de membrane, de ce fait commandant la limite de détection [5], affectant la sélectivité et la sensibilité [6].

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 ( $\epsilon_r = 6,4$ ,  $\log \text{PTLC} = 4,45$ ), le DOS ( $\epsilon_r = 3,9$ ,  $\log \text{PTLC} = 10,2$ ) et le NPOE ( $\epsilon_r = 23,9$ ,  $\log \text{PTLC} = 5,9$ ). Le plastifiant DOS a produit la sensibilité maximum pour tous les plastifiants. Le DOS a montré de meilleures réponses potentiométriques.

#### III.4.3 La sensibilité et la limite de détection du capteur

Le courant diminue avec l'augmentation de la concentration du nitrate. 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.

### III.5. Comparaison avec d'autre capteur de la littérature

La gamme linéaire et la LOD du capteur  $(\text{H}_2\text{mela})\text{ClCuCl}_5$  GC ont rivalisé avec les valeurs déjà publiées (Tableau III-2). Comme vu le capteur a une (LOD) d'environ  $8,4 \cdot 10^{-10}$  mol. L<sup>-1</sup> avec une gamme linéaire de  $9,3 \cdot 10^{-9}$  à  $9,2 \cdot 10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup> vers le  $\text{NO}_3^-$ . Notre capteur s'avère meilleure que cela des autres capteurs.

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

**Tableau III-2 : la Limite de détection (LOD) et la gamme linéaire de capteur (H2mela)ClCuCl5 GC comparé avec les valeurs de la littérature.**

### III.5 .1.Etude des interférents

il y a toujours quelques ions inorganiques communs dans les échantillons d'eau considérés en tant qu'interférents possible dans la détermination du NO<sub>3</sub>. La réponse du capteur (H2mela)ClCuCl5 GC vers le Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> à pH 4 a été étudiée à l'aide de la méthode de SWV.

Dans le cas présenté, les sels utilisés sont des sels de sodium. Ceci permet de conserver le même contre-ion.

### III.6. Application du capteur (H 2 mela)ClCuCl ClCuCl5-CV à l'analyse réelle :

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.

les résultats résumés dans Le tableau ci dessous a clairement montré que l'élimination du NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans les échantillons réels se produit efficacement au niveau du capteur (H2mela)ClCuCl5-GC. [7]

Région	R <sup>2</sup>	Gamme Linéaire (M)	Limite de detection (M)
Hamansallun	0.98	$1.1 \times 10^{-11} - 1.2 \times 10^{-9}$	$1.1 \times 10^{-11}$
Ain Mimoun	0.98	$1.2 \times 10^{-8} - 1.2 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-8}$
Bouhazma	0.98	$1.2 \times 10^{-9} - 1.2 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-9}$
Aqueous solution	0.99	$1.2 \times 10^{-10} - 1.2 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-10}$

**Tableau III-3: application de capteur (H2mela)ClCuCl5-GC pour la détection des ions NO<sub>3</sub>-dans des échantillons réels.**

Et on étudie le deuxième travail ,on obtient :

**Soutenue par : Hanane KATTAR**

**Intitulée :**

**Elaboration des capteurs chimiques à base de nouveaux ionophores pour la détection des nitrates dans l'eau.**

**Session : 2019/2020.**

### **III.7.Les réactifs**

Chlorure de polyvinyle (PVC) .

- Les plastifiants utilisés :
- bis (2-éthylhexyl) sebcate (DOS) et di-butylphthalate (DBP).
- nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ).
- potassium dihydrogen phosphate ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).
- potassium phosphate dibasic ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ).
- tétrahydrofurane (THF).
- tétradodécyl ammonium nitrate (TDAN) a été utilisé comme un ionophore ,la pureté de TDAN était  $\geq 99,0\%$ , telle que vérifiée par analyse élémentaire.
- nanoparticules d'or.

### **III.8.Préparation de l'électrode de carbone vitreux**

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

### **III.9.synthèse de l'ionophore**

L'ionophore utilisés est tétradodécyl ammonium de nitrate (TDAN)

### **III.10. Elaboration du capteur électrochimique pour la detection des Nitrates dans l'eau**

#### **III.10.1. préparation de la membrane**

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

La membrane a été déposée sur la surface du carbone vitreux par la méthode dip-coating et laissée pendant 24 h à température ambiante.



### III.10.2. Détection d'anion nitrate par voltampérométrie cyclique

Les voltammogrammes cycliques obtenus avec l'électrode carbone vitreux sont modifiés avec TDAN dopé du polymère PVC dans 0,01 M de PBS à pH 7 en présence de différentes concentrations de nitrate de sodium variant de  $10^{-4}$  M à  $10^{-10}$  M. En présence d'ions nitrate, le voltammogramme cyclique est modifié sur la gamme cathodique en commençant par -2 V vs 2V.

### III.11. Résultats et discussions

#### III.11.1. L'effet des plastifiants

Deux membranes de composition différente ont été préparées et leur réponse voltampérométrique a été caractérisée et évaluée. L'effet des plastifiants sur l'électrode sélective  $\text{NO}_3^-$  à base de tétradodécyl ammonium de nitrate est présenté dans (Le tableau III.4).

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

Tableau III-4 effets des plastifiants sur l'électrode sélective  $\text{NO}_3^-$  à base de tétradodécylammonium de nitrate.

#### III.11.2. La sensibilité et la limite de détection des capteurs :

La sensibilité des capteurs TDAN+DOS et TDAN+DBP aux ions du nitrate a été étudiée en utilisant la méthode de VC avec un tampon de (potassium dihydrogène phosphate / potassium phosphate dibasic) à pH 7, la concentration du  $\text{NO}_3^-$  varie entre  $10^{-4}$  M à  $10^{-10}$  M.

notre capteurs TDAN+DOS et TDAN+DBP présentent une meilleure LOD d'environ  $1.0 \times 10^{-6}$  mol/l et  $1.0 \times 10^{-9}$  mol/l respectivement. avec une large zone de linéarité entre  $1 \times 10^{-6}$  à  $1 \times 10^{-10}$  mol/l et  $1 \times 10^{-5}$  à  $1 \times 10^{-9}$  mol/l respectivement avec un facteur de corrélation  $R^2=0.998$  et  $R^2=0.996$  respectivement. Ces capteurs montrent une meilleur LOD par rapport à ceux rapporté dans la référence [8].

#### III.11.3. Étude de la sélectivité du capteur de nitrate :

En effet, la réponse des capteurs de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  a été étudiée en utilisant la méthode VC à pH optimal. Les solutions des ions de nitrate et l'ion interférent a été préparée dans un solution tampon potassium dihydrogène phosphate / potassium phosphate dibasic sur une

large gamme de concentration de  $10^{-1}$  M à  $10^{-10}$  M à pH 7, et sous agitation.

La réponse des capteurs de nitrate est meilleure que celle du  $\text{Cl}^-$ : la linéarité  $1 \times 10^{-6}$  mol/  $\text{dm}^3$  à  $1 \times 10^{-10}$  mol/  $\text{dm}^3$  ;  $1 \times 10^{-5}$  mol/  $\text{dm}^3$  à  $1 \times 10^{-8}$  mol/  $\text{dm}^3$  et LOD:  $1 \times 10^{-6}$  mol/  $\text{dm}^3$ ;  $1 \times 10^{-8}$  mol/  $\text{dm}^3$  respectivement.

### III.12. Application des capteurs TDAN + DOS et TDAN + DBP à l'analyse des échantillons réels

échantillon	LOD des capteurs	
	TDAN+DOS	TDAN+DBP
Hamam elsalhin	$0.57 \times 10^{-7}$ mol/ $\text{dm}^3$	$0.73 \times 10^{-10}$ mol/ $\text{dm}^3$
Bouhmama	$0.57 \times 10^{-7}$ mol/ $\text{dm}^3$	$0.73 \times 10^{-10}$ mol/ $\text{dm}^3$

**Tableau III-5 : Application des capteurs TDAN + DOS et TDAN + DBP pour la détection des ions  $\text{NO}_3^-$  dans des échantillons réels.**

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

Les échantillons réels ont été obtenus à partir de zones sélectionnées et les concentrations initiales des ions du nitrate (l'eau de Hamam elsalhin  $10.35 \text{g/L}$  et l'eau de Bouhmama  $13.16 \text{g/L}$ ) ont été déterminées par spectroscopie d'absorption atomique .

### III.13. Détection de nitrate à l'aide de nanoparticules d'or (AuNPs)

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

La limite de détection (LOD) du nitrate utilisant (AuNPs) est indiquée dans (Le tableau III-6).

capteurs	Limite de detection LOD/ ( mol / $\text{dm}^3$ )
TDAN+DOS+ (AuNPs)	$1 \times 10^{-4}$
TDAN+DBP+ (AuNPs)	$1 \times 10^{-6}$

**Tableau III-6 Limite de détection (LOD) du nitrate à l'aide de nanoparticules d'or (AuNPs).**

**III-14.Conclusion :**

<b>Expérience01kattar</b>	<b>Expérience02halla</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- capteurs électrochimiques de carbone vitreux à base TDAN sélectif aux ions de nitrate a différente plastifiant DOS et DBP.</li> <li>- étudiées et testées dans des solutions aqueuses et réelles à pH 7.</li> <li>-une meilleure sélectivité aux ions de nitrate comparé à l'autre ion étudié (Cl-).</li> <li>- une faible limite de détection d'environ <math>10^{-6}</math> mol/ L et <math>10^{-9}</math> mol/ L.</li> <li>- et une large zone dynamique de <math>1 \times 10^{-6}</math> à <math>1 \times 10^{-10}</math> mol/L et <math>1 \times 10^{-5}</math> à <math>1 \times 10^{-9}</math> mol/L.</li> <li>- caractérisés par une basse limite de détection (LOD) de TDAN+DOS+ (AuNPs) <math>1 \times 10^{-4}</math> mol/L et TDAN+DBP+ (AuNPs) <math>1 \times 10^{-6}</math> mol/L.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- capteur électrochimique de carbone vitreux à base de l'ionophore synthétisé ((H2mela)ClCuCl5</li> <li>-étudiée et testée dans des solutions aqueuses et dans des eaux de surface à pH 4.</li> <li>-une meilleure sélectivité aux ions de Nitrate comparé aux autres ions étudiées (Cl-,SO42- et PO42-).</li> <li>- une faible limite de détection d'environ, 0.999 <math>10^{-11}</math>g.l-1.</li> <li>- une large zone dynamique de 1.0978 <math>10^{-10}</math>g.l-1-1.0934 <math>10^{-6}</math>g.l-1.</li> </ul>

Ces résultats préliminaires ouvrent la voix à plusieurs perspectives notamment pour améliorer les performances des capteurs élaborés : le mode de fonctionnalisation électrochimique et la coréticulation, développer des outils d'analyse rapide, avec une bonne stabilité de stockage, et Il faudra encore utiliser les nanomatériaux pour la conception des capteurs électrochimiques.

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

**Références bibliographiques**

- [1] Jones WJ, Orville Thomas WJ (1959) *Trans Faraday Soc* 55:203.
- [2] Liu Y, Gu H Y (2008) *Microchim Acta* 162 :101.
- [3] Bakker E, Xu A, Pretsch E (1994) *Anal Chim Acta* 295 :253.
- [4] Morf, W.E. Elsevier: NewYork,1981.
- [5] Pérez M A A, Marin L P, Quintana J C, Pedram M Y (2003) *Sensor actuat BB* 89 :262.
- [6] Faridbod F, Ganjali MR, Esfahani EN, Larijani B, Riahi S, Norouzi P(2010) *Int J Electrochem Sci* 5: 880.
- [7] Bagheri HA, Rezaei M, Shirzadmehr A(2017) *J Hazard Mater* 324:762
- [6] Campanella, L., Colapicchioni, C., Centini, G., Sammartino, M.P., Su, Y., and Tomassetti, M., *Sensors and Actuators B*, 1995, vol. 26,p. 329.

*Conclusion Générale:*

**CONCLUSION G ENERALE**

Donc L'objectif de cette thèse est l'étude de nouveaux capteurs électrochimiques pour la détection du Nitrate, Leurs propriétés structurales ont été examinées par plusieurs techniques .

Après une étude bibliographique détaillée dans le premier chapitre, Les capteurs chimiques font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années. Parmi les différents types de capteurs envisagés, les capteurs à membrane polymérique ion sélectives occupent une place de choix car ils présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes (sensibilité élevée, faible coût, petite taille, temps de réponse plus court, construction simple). Dans le cadre de chapitre 2eme, les principales composantes impliquées dans la construction D'un capteur chimique en été étudiier .parmi ces composantes, la membrane a base de PVC constitue d'ionophores, de plastifiants et de PVC qui sont largement employées malgré leur cout relativement important.

nous avons vu en chapitre 3 les deux travail de :

**Hanane KATTAR** ( Elaboration des capteurs chimiques à base de nouveaux ionophores pour la détection des nitrates dans l'eau. )

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

Ces capteurs électrochimiques sont décoré avec les nanoparticules d'or, ces capteur élaborés sont caractérisés par une basse limite de détection (LOD) de TDAN+DOS+ (AuNPs)  $1 \times 10^{-4}$  mol/L et TDAN+DBP+ (AuNPs)  $1 \times 10^{-6}$  mol/L, Ces résultats préliminaires ouvrent la voix à plusieurs perspectives notamment pour améliorer les performances des capteurs élaborés : le mode de fonctionnalisation électrochimique et la coréticulation, développer des outils d'analyse rapide, avec une bonne stabilité de stockage, et Il faudra encore utiliser les nanomatériaux pour la conception des capteurs électrochimiques.

**Araar Hala** (Synthèse et élaboration de nouveau capteur chimique sélectif pour la détection du Nitrate dans les milieux réels)

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).

ce nouveau capteur de Nitrate montre une haute sensibilité, une meilleure sélectivité aux ions de Nitrate comparé aux autres ions étudiées (  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  ), une faible limite de détection d'environ  $0.999 \times 10^{-11} \text{g.l}^{-1}$  et une large zone dynamique de  $1.0978 \times 10^{-10} \text{g.l}^{-1}$  à  $1.0934 \times 10^{-6} \text{g.l}^{-1}$ . 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 les capteurs électrochimiques élaborés, que ce soit pour la détection du nitrate dans l'eau, peuvent être appliqués avec succès et une bonne précision à la détermination sélective des ions de nitrate dans l'environnement.

## Résumé

Nos travaux de thèse ont été consacrés à la synthèse d'un l'élaboration d'un nouveau capteur électrochimique appliques a l'environnement.

Les capteurs chimiques font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années, Parmi les différents types de capteurs envisagés, les capteurs à membrane polymérique ion sélectives occupent une place de choix car ils présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes.

nous sommes consacrés à détailler les techniques électrochimiques d'analyse. Ces techniques offrent l'avantage d'être rapides, sensibles et faciles à mettre en oeuvre, elles peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré, seules les techniques qui ont été utilisées sont détaillées.

nous avons vu dans le premier travail de hala araar que le nouveau capteur électrochimique de carbone vitreux à membrane pour la détection de nitrate basé sur un complexe de cuivre (pentachloropurate de chlorure de méléminium  $(H_2mela)ClCuCl_5$  , a été synthétisé en tant qu'un nouveau ionophore dans une membrane plastifiée. le complexe surmontionné 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  $(H_2mela)ClCuCl_5$  CV avec un potentiel entre 0,3 et 1V. Ce capteur se caractérisait par une large plage linéaire de  $1.0978 \cdot 10^{-10} \text{g.l}^{-1}$  à  $1.0934 \cdot 10^{-6} \text{g.l}^{-1}$  et une limite de détection basse  $0.999 \cdot 10^{-11} \text{g.l}^{-1}$  et un temps de réponse faible inferieur de 1 minute.

Et pour le travail de hanan kettar propose a caractériser plusieurs membranes polymériques parvoltampérométrie cyclique afin de varier la nature des plastifiants dibutyl phtalate, bis (2-éthylhexyl) sébaçate. 3% tetradodecyl ammonium nitrate avec 33% PVC, 64% plastifiantbis (2-etheylhexyl) sebcate (DOS), ou di-butyl phthalate (DBP), and dissous dans 3 ml du THF.

Les résultats ont démontré que l'électrode de carbone vitreux modifiée présente une large gamme linéaire de  $10^{-9}$  à  $10^{-5} \text{mol L}^{-1}$  pour la détermination du nitrate, révélant une limite de détection de  $10^{-9} \text{mol.L}^{-1}$  L'électrode de carbone vitreux modifiée a montré une sélectivité élevée pour le nitrate lorsque les ions de chlore était présent. L'utilité de la méthode



et l'efficacité des capteurs membranaires ont été testées Avec précision par la détermination du nitrate dans des échantillons d'eau réel (Hammam elsalhin , Bouhmama) de la wilaya KHANCHELA.

Donc . Ces capteurs proposent a donné de bon résultats dans la détermination du nitrate dans l'eau et peut donc être utilisé avec succès dans des eaux réels.

**Mots Clés :** Capteur électrochimique, carbone vitreux, , Nitrate, sélectivité, sensibilité, Melaminium chloride pentachlorocuprate(II) ionophore • Nitrate • Square Wave Voltammetry (SWV).

capteur, TDAN.

### **Abstract**

Our thesis work was devoted to the synthesis of the development of a new electrochemical sensor applied to the environment.

Chemical sensors have been the subject of intense research for many years. Among the different types of sensors considered, ion-selective polymeric membrane sensors occupy a prominent place because they exhibit quite interesting characteristics.

we are devoted to detailing the electrochemical techniques of analysis. These techniques offer the advantage of being fast, sensitive and easy to implement, they can be divided into several categories depending on the parameter that is controlled and that which is measured, only the techniques that have been used are detailed.

we saw in the first work of hala araar that the new electrochemical membrane glassy carbon sensor for the detection of nitrate based on a copper complex (melaminium chloride pentachloropurate (H<sub>2</sub>mela) ClCuCl<sub>5</sub>, was synthesized as a novel ionophore in a plasticized membrane. surmounted was synthesized and characterized using FTIR spectroscopy and X-ray X-ray diffraction. To improve sensitivity, the optimum pH value was evaluated and the effect of the plasticizer was achieved with three different plasticizers: dioctyl sebecate, dibutyl phthalate, and nitrophenyl octyl ether. Optimal performance was observed at pH 4 with the membrane incorporating the plasticizer dioctyl Ether sebecate. Cyclic voltammetry (VC) and square wave voltammetry (SWV) were used to characterize the (H<sub>2</sub>mela) ClCuCl<sub>5</sub> CV sensor with a potential between 0.3 and 1V. This sensor was characterized by a wide linear range of 1.0978 10<sup>-10</sup>g.l<sup>-1</sup>-1.0934 10<sup>-6</sup>g.l<sup>-1</sup> and a low detection limit of 0.999 10<sup>-11</sup>g.l<sup>-1</sup> and a low response time of less than 1 minute.

And for the work of hanan kettar proposes the development of a new sensor based on tetradodecyl ammonium nitrate to test and characterize the new selective electrode modified in glassy carbon.

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

This work proposes to test and characterize several polymeric membranes by cyclic voltammetry in order to vary the nature of the plasticizers dibutyl phthalate, bis (2-ethylhexyl) sebaçate, 3% tetradodecyl ammonium nitrate with 33% PVC, 64% plasticizer bis (2-ethylhexyl) sebaçate (DOS), or di-butyl phthalate (DBP) , and dissolved in 3 ml of THF.

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

The modified glassy carbon electrode showed high selectivity for nitrate when chloride ions were present.

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

So . These sensors offer good results in the determination of nitrate in water and can therefore be used successfully in real waters.

**Key words :** Electrochemical sensor, glassy carbon,, Nitrate, selectivity, sensitivity, Melaminium chloride pentachlorocuprate (II) ionophore • Nitrate • Square Wave Voltammetry (SWV).sensor, TDAN.

### ملخص:

تم تكريس عمل أطروحتنا لتوليف تطوير مستشعر كهروكيميائي جديد مطبق على البيئة.

كانت أجهزة الاستشعار الكيميائية موضوع بحث مكثف لسنوات عديدة. من بين أنواع المستشعرات المختلفة التي تم النظر فيها ، تحلل مستشعرات الأغشية البوليمرية الانتقائية لأيونات مكاناً بارزاً لأنها تتميز بخصائص مثيرة للاهتمام.

نحن ملتزمون بتفصيل التقنيات الكهروكيميائية للتحليل. توفر هذه التقنيات ميزة كونها سريعة وحساسة وسهلة التنفيذ ، ويمكن تقسيمها إلى عدة فئات اعتماداً على المعلمة التي يتم التحكم فيها والتي يتم قياسها ، ويتم تفصيل التقنيات التي تم استخدامها فقط.

رأينا في أول عمل لها أرا ان أن مستشعر الكربون الزجاجي الغشائي الكهروكيميائي الجديد للكشف عن النترات بناءً على مركب نحاسي (كلوريد الميلا مين خماسي كلورو بوريت (H<sub>2</sub>mela) ClCuCl<sub>5</sub>) ، تم تصنيعه باعتباره حاملاً شريانياً جديداً في غشاء بلاستيكي.

تم تصنيعه. وتتميز باستخدام التحليل الطيفي FTIR وحيود الأشعة السينية ، ولتحسين الحساسية تم تقييم قيمة الرقم الهيدروجيني المثلى وتم تحقيق تأثير الملدنات بثلاث مواد ملدنة مختلفة dioctyl sebecate ، ، nitrophenyl octyl ، dibutyl phthalate ، ether. الأداء الأمثل لوحظ عند الرقم الهيدروجيني 4 مع الغشاء الذي يحتوي على الملدنات dioctyl Ether sebecate. تم استخدام مقياس الجهد الدوري (VC) ومقياس الجهد بالموجة المربعة (SWV) لتوصيف مستشعر (H2mela) ClCuCl5 CV بإمكانيات بين 0.3 و 1 فولت. بنطاق خطي عريض من 1.0978 10-10 جم. لتر -1-1.0934 6-10 جم. لتر وحد اكتشاف منخفض يبلغ 0.999 10-11 جم. لتر ووقت استجابة منخفض أقل من دقيقة واحدة. ومن أجل عمل حنان كتار يقترح تطوير جهاز استشعار جديد يعتمد على نترات الأمونيوم رباعي الدوديسيل لاختبار وتوصيف القطب الانتقائي الجديد المعدل في الكربون الزجاجي.

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو دراسة إمكانية تطوير جهاز استشعار قادر على اكتشاف أيونات النترات في الماء الحقيقي.

يقترح هذا العمل اختبار وتوصيف العديد من الأغشية البوليمرية عن طريق قياس الفولتميتر الدوري من أجل تغيير طبيعة الملدنات ثنائي بيوتيل فتالات ، ثنائي (2-إيثيل هكسيل) سيبيسات ، 3% نترات أمونيوم رباعي ثنائي الفينيل مع 33% بولي كلوريد الفينيل ، 64% ملدن مكرر (2) (DOS) (di-butyl phthalate ، أو ethylhexyl) sebecate ، - ، (DBP)) ، ومذاب في 3 مل من THF

أظهرت النتائج أن قطب الكربون الزجاجي المعدل له نطاق خطي عريض يتراوح من 9-10 إلى 5-10 مول L-1 لتقدير النترات ، مما يكشف عن حد اكتشاف يبلغ 9-10 مول.

أظهر قطب الكربون الزجاجي المعدل انتقائية عالية للنترات عند وجود أيونات الكلوريد.

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

وبالتالي . توفر هذه المستشعرات نتائج جيدة في تحديد النترات في الماء وبالتالي يمكن استخدامها بنجاح في المياه الحقيقية

**الكلمات المفتاحية:** حساس كهروكيميائي ، كربون زجاجي ، نترات ، انتقائية ، حساسية ، ميلامين كلوريد خماسي كلوروكوبريت (II) حامل أيون • نترات ، قياس الفولتميتر المربع (SWV) مستشعر ، TDAN.