



HAL
open science

Modification de surfaces d'électrode pour la détection de composés aromatiques nitrés

Alizée Lemaire

► **To cite this version:**

Alizée Lemaire. Modification de surfaces d'électrode pour la détection de composés aromatiques nitrés. Chimie analytique. Université de Rennes, 2018. Français. NNT : 2018REN1S112 . tel-03510197

HAL Id: tel-03510197

<https://theses.hal.science/tel-03510197v1>

Submitted on 4 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Chimie Analytique et Radiochimie

Par

Alizée LEMAIRE

Modification de surfaces d'électrode pour la détection de composés aromatiques nitrés

Thèse présentée et soutenue à l'ISCR, le 01/10/18
Unité de recherche : UMR 6226

Rapporteurs avant soutenance :

Nicole JAFFREZIC	Directeur de recherche CNRS émérite, ISA, Université de Lyon 1
Mohamed CHEHIMI	Directeur de recherche CNRS, ICMPE, Université Paris-Est

Composition du Jury :

Nicole JAFFREZIC	Directeur de recherche CNRS émérite, ISA, Université de Lyon 1
Joelle RAULT-BERTHELOT	Directeur de recherche CNRS, ISCR, Université de Rennes 1
Mohamed CHEHIMI	Directeur de recherche CNRS, ICMPE, Université Paris-Est
Luc HAKENHOLZ	Expert en vulnérabilité, DGA Techniques Navales, Toulon
Directeur de thèse Florence GENESTE	Directeur de recherche CNRS, ISCR, Université de Rennes 1

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans l'équipe Matière Condensée et Système Électroactifs, MaCSE, de l'Institut des Sciences Chimiques. Ces recherches ont été soutenues financièrement par le Ministère de la Défense – Direction Générale de l'Armement.

J'aimerais en premier lieu remercier Florence Geneste, ma directrice de thèse, sans qui je n'aurais pas pu mener à bien cette thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissante pour son soutien, son aide et ses conseils ainsi que pour l'encadrement très formateur, toujours bienveillant et optimiste qui m'a permis de faire ces recherches dans les meilleures conditions.

Je remercie ensuite Dominique Lorcy et Marc Fourmigué pour m'avoir accueillie dans l'équipe MaCSE de l'ISCR. Merci également à toute l'équipe pour l'excellent cadre de travail et de recherche. Merci tout particulièrement à mes voisins de couloir, en particulier Dominique Paris, avec qui j'ai partagé un bureau avec grand plaisir, et Didier Floner. Je tiens à remercier également toutes les personnes de l'équipe qui ont pu m'aider lors de mes travaux : Philippe Hapiot pour ses conseils pour la partie modélisation, Valérie Marchi et Pascale Even-Hernandez pour leur expertise sur les nanoparticules et Maxence Fernandez qui a synthétisé celles que j'ai utilisées lors de mes études. Et merci aux stagiaires que j'ai suivis, Christian Michielon et Bryan Lenoir, pour leur intérêt dans le projet et la qualité de leur travail.

Pour la bonne ambiance au travail et les pauses repas, sans compter les soirées cuisine, j'aimerais remercier grandement Isabelle Mazerie, Melika Zaghoudi, Antoine Vacher, Solène Vacher-Guihéneuf et en particulier Aurore Lê, qui, même si elle a fini sa thèse 6 mois avant moi, a su me soutenir et me conseiller jusqu'à la fin.

Je remercie sincèrement Nicole Jaffrezic-Renault, Directrice de recherche à l'Université de Lyon et Mohamed Chehimi, Directeur de recherche à l'ICPME, pour l'attention qu'ils ont porté à ce manuscrit en tant que rapporteurs de thèse. Je remercie également les autres membres de mon jury pour leur intérêt lors de ma soutenance : Joëlle Rault-Berthelot, directrice du jury, Luc Hakenholz, mon tuteur DGA et ma directrice de thèse Florence Geneste.

Finalement, j'aimerais remercier mes amis et ma famille pour leur soutien et leurs encouragements pendant ces trois dernières années mais également tout au long de mes études. Et merci surtout à Simon qui m'a suivie et supportée pendant toutes ces années et sans qui cette aventure aurait été bien plus difficile.

Sommaire

Liste des abréviations	4
Introduction générale	5
Chapitre I – Etude bibliographique : capteurs électrochimiques de composés aromatiques nitrés.....	11
Introduction.....	13
I.1 Détection électrochimique directe des composés aromatiques nitrés.....	13
I.1.1 Propriétés électrochimiques	13
I.1.2 Méthodes de détection électrochimiques	16
I.1.3 Choix de l'électrode	19
I.2 Amélioration des performances des capteurs par modification de surface.....	24
I.2.1 Modification permettant une préconcentration sélective.....	24
a. Récepteurs surfaciques.....	25
b. Encapsulation dans une couche perméable	29
I.2.2 Immobilisation d'un catalyseur.....	31
Conclusions	34
Chapitre II - Modification d'électrode par le titanocène : développement d'un biocapteur non enzymatique pour la détection de dérivés aromatiques nitrés	37
Introduction.....	39
II.1 Immobilisation du titanocène dans un film de Nafion pour la détection de traces de composés nitrés.....	41
II.1.1 Etude de la cinétique entre le titanocène et l'acide 4-nitrophénylacétique	41
II.1.2 Impact de la concentration en Nafion.....	46
II.1.3 Influence de l'électrolyte de mesure sur la stabilité.....	49
II.1.4 Choix de la concentration en titanocène.....	51
II.2 Evaluation du capteur Nafion-titanocène.....	53
II.2.1 Courbe d'étalonnage et limite de détection pour l'acide 4-nitrophénylacétique..	54

II.2.2	Stabilité et reproductibilité de la modification de surface.....	55
II.2.3	Détection de différentes molécules nitrées.....	59
II.3	Autres protocoles d'immobilisation du titanocène en surface d'électrode.....	66
II.3.1	Utilisation de nanoparticules chargées.....	66
a.	Dépôt des nanoparticules en surface.....	66
b.	Greffage des particules <i>via</i> une liaison carbone-soufre.....	69
c.	Conclusions sur l'utilisation des nanoparticules d'or.....	74
II.3.2	Greffage covalent.....	75
a.	Synthèse d'un titanocène fonctionnalisé.....	75
b.	Greffage en surface d'électrode.....	78
c.	Conclusions sur le greffage covalent d'un complexe de titanocène.....	80
	Conclusions.....	81
	Partie expérimentale.....	82
Chapitre III	- Développement d'un polymère à empreintes moléculaires pour des analogues du TNT sur électrode de carbone vitreux.....	87
	Introduction.....	89
III.1	Développement et optimisation de la synthèse d'un MIP pour la détection du 4-nitrotoluène.....	91
III.1.1	Etude de monomères de type aniline.....	91
a.	Copolymère aniline/ <i>o</i> -phénylènediamine.....	91
b.	Monomères de type dianiline.....	99
III.1.2	Optimisation de la synthèse du MIP aniline/ <i>o</i> -phénylènediamine.....	104
a.	Choix du ratio monomère/réticulant.....	104
b.	Choix du nombre de cycles.....	106
III.1.3	Essais d'optimisation du signal électrochimique.....	109
a.	Ajout de nanoparticules d'or/Polymérisation en milieu neutre.....	109
b.	Utilisation de la SWV.....	111
c.	Optimisation du signal en voltammétrie cyclique.....	113
III.2	Evaluation du capteur.....	117

III.2.1	Comparaison avec un polymère sans empreintes (NIP).....	118
III.2.2	Etude de la reproductibilité et répétabilité	119
III.2.3	Courbe d'étalonnage	122
III.2.4	Adaptation au 2,4-dinitrotoluène	124
	Conclusions	127
	Partie expérimentale.....	128
Chapitre IV	Fonctionnalisation d'un réseau d'électrodes par un polymère à empreintes moléculaires.....	131
	Introduction.....	133
IV.1	Modification du réseau d'électrodes par un MIP	135
IV.1.1	Choix du réseau d'électrodes.....	135
IV.1.2	Prétraitement du réseau d'électrodes	139
IV.1.3	Protocole de polymérisation sur réseau.....	140
IV.1.4	Méthode EASCV, voltammétrie par échantillonnage sur réseau	143
	a. Signal EASCV obtenu sur MIP.....	143
	b. Comparaison avec la voltammétrie cyclique	147
IV.2	Evaluation du capteur	148
IV.2.1	Répétabilité des mesures et stabilité du capteur	149
IV.2.2	Courbe d'étalonnage	152
IV.2.3	Polymère sans empreintes (NIP).....	158
IV.2.4	Sélectivité.....	159
	Conclusions	161
	Partie expérimentale.....	163
	Conclusion générale et perspectives.....	167
	Références bibliographiques.....	173

Liste des abréviations

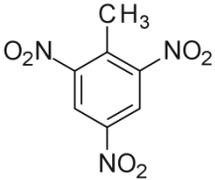
1,3,5TNB	1,3,5-Trinitrobenzène
4NT	4-nitrotoluène
CA	Chronoampérométrie
CV	<i>Cyclic voltammetry</i> , Voltammétrie cyclique
1,3DNB	1,3-dinitrobenzène
DNBZ	Acide 3,5-dinitrobenzoïque
DPV	<i>Differential Pulse Voltammetry</i> , Voltammétrie impulsionnelle différentielle
EASCV	<i>Electrode Array Sampled Current Voltammetry</i> , Voltammétrie par échantillonnage sur réseau d'électrodes
ECS	Electrode au calomel saturé en KCl
EDMA	Ethylène glycol diméthacrylate
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> , Agence de protection de l'environnement américaine
EUP	Eau ultra-pure
FESEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i> , Microscopie électronique à balayage à émission de champ
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> , Oxyde d'Indium-étain
JM	Jour de modification
LV	<i>Linear Voltammetry</i> , Voltammétrie Linéaire
MEB	Microscopie électronique à balayage
MIP	<i>Molecularly Imprinted Polymer</i> , Polymère à empreintes moléculaires
NADH	Nicotinamide adénine dinucléotide
NIP	<i>Non Imprinted Polymer</i> , Polymère sans empreintes
oPD	<i>o</i> -phénylènediamine
PANI	Polyaniline
ppb	<i>part per billion</i> , partie par million (mg/L)
PPF	<i>Pyrolyzed Photoresist Film</i>
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAM	<i>Self-assembled monolayer</i> , monocouche auto-assemblée
SWV	<i>Square Wave voltammetry</i> , voltammétrie à signaux carrés
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , Microscopie électronique en transmission
TNT	2,4,6-trinitrotoluène

Introduction générale

L'intense utilisation des explosifs à des fins militaires, mais aussi civiles, au cours du dernier siècle a généré une contamination de l'environnement par une diversité de molécules, dont le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT), un des explosifs les plus couramment employés. Le TNT est un explosif secondaire pouvant être utilisé seul ou dans des mélanges ; il fut très répandu pendant la première guerre mondiale, et est toujours utilisé de nos jours. Une pollution des sols et des eaux, pollution pouvant aller jusqu'à la chaîne alimentaire, peut être observée près des sites de production, de stockage ou d'utilisation des explosifs [1, 2] mais peut également résulter de protocoles de neutralisation et d'élimination d'explosifs ou de munitions [3].

Le TNT est une molécule considérée toxique et possiblement mutagène (classée C par l'Agence de Protection de l'Environnement américaine). Elle est notamment la source d'anémie aplasique et d'hépatotoxicité mais peut aussi causer une grande variété de problèmes musculaires, sanguins, cardiaques ou rénaux ainsi que des dérèglements biologiques [4]. Une fois dans l'environnement, la molécule de TNT peut se dégrader sous l'effet de la photolyse, notamment en 1,3,5-trinitrobenzène [5, 6], et, par biodégradation, les groupements nitrés peuvent être réduits en amine ou éliminés [7]. La majorité des produits de dégradation possèdent encore un ou plusieurs groupements nitrés et présentent toujours un risque pour la santé humaine mais aussi pour la faune et la flore. La biodégradation totale de la molécule étant cependant très compliquée et longue, il est important de pouvoir repérer les sites contaminés afin d'envisager des protocoles de dépollution. Pour cela, l'agence de protection de l'environnement américaine (EPA, *United States Environmental Protection Agency*) a fixé des normes indicatives de niveaux de contamination à partir desquels il existe des risques (Tableau 1).

Tableau 1 : Représentation du TNT et niveaux maximaux de pollution recommandés par l'agence de protection de l'environnement américaine [8].

 2,4,6-trinitrotoluène	Dose journalière admissible oralement	Seuil de contamination	
	$5 \cdot 10^{-4}$ mg/kg/jour	<i>Eau du robinet</i>	<i>Sols résidentiels</i>
		2,5 µg/L ($1,1 \cdot 10^{-8}$ mol/L)	21 mg/kg ($9,2 \cdot 10^{-5}$ mol/kg)

Les niveaux de détection étant très bas, il est nécessaire d'utiliser des méthodes précises et sensibles pour analyser les sites. De nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour la détection du TNT : chromatographiques, spectroscopiques, spectrométrique, optiques, électrochimiques... [9, 10]. Deux méthodes de quantification sont conseillées par l'EPA : la première se base sur une séparation par HPLC (chromatographie en phase liquide à haute

performance) avec une détection par spectrométrie UV (méthode 8330), et la deuxième consiste en une séparation par chromatographie en phase gaz avec une détection ECD, détecteur à capture d'électrons (méthode 8095). La plupart des méthodes utilisées sont coûteuses et doivent être réalisées en laboratoire, ce qui nécessite des étapes d'échantillonnage, de transport et de stockage du milieu à analyser, donnant lieu à des manipulations supplémentaires et des risques de dégradation de l'échantillon. Il est donc intéressant de développer des méthodes performantes pouvant être utilisées directement sur les sites à analyser.

Les méthodes électrochimiques, déjà couramment employées pour la détection d'explosifs [11, 12], sont prometteuses dans l'optique de réaliser des capteurs transportables pour l'analyse de traces environnementales. En effet, ces systèmes permettent des analyses peu coûteuses et sensibles sur des temps courts. De plus, leur appareillage simple ne demande pas de matériel périphérique (gaz vecteur, source laser...), peu d'échantillons et d'énergie. Des capteurs électrochimiques miniatures et portables peuvent donc facilement être envisagés pour une analyse sur site [13]. Dans le but de pouvoir détecter de faibles concentrations et de s'affranchir de potentiels problèmes de passivation, pouvant avoir lieu lors de l'analyse électrochimique d'échantillons en matrices complexes, l'équipe MaCSE de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (au sein de laquelle les travaux présentés ont été réalisés) a mis au point un système de détection comprenant un réseau d'électrodes [14]. Ce système, mimant la polarographie sur gouttes de mercure tombantes, permet de réaliser une voltammétrie par échantillonnage avec un renouvellement de la solution et de la surface tout au long de la mesure. Le réseau, en plus d'être un système plus simple et moins toxique que les électrodes de gouttes de mercure tombantes, peut bénéficier d'un autre avantage de la majorité des systèmes électrochimiques : la possibilité de fonctionnaliser le capteur. En effet, les électrodes peuvent facilement être modifiées physiquement ou chimiquement pour améliorer la sensibilité et la sélectivité de la détection.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire s'est centré sur le développement de méthodes de fonctionnalisation d'électrodes qui pourraient être adaptables à la détection environnementale du TNT par un système comprenant un réseau d'électrodes. Deux modifications ont été étudiées de sélectivité différente. La première permet une détection de la famille des composés aromatiques nitrés, incluant donc certains explosifs et leurs produits de dégradation mais aussi d'autres polluants environnementaux. La deuxième permettrait une détection spécifique du TNT.

Ce mémoire se divise en quatre parties :

- Le chapitre I rappelle les propriétés électrochimiques des composés aromatiques nitrés et recense l'avancée de la recherche dans le développement de capteurs électrochimiques pour la détection de ces molécules. Le choix de l'électrode ainsi que les possibilités de modification y sont notamment développés.
- Le chapitre II présente les études menées sur la fonctionnalisation d'électrode simple de carbone vitreux par le dichlorure de bis-cyclopentadiényltitanium, un catalyseur électroactif permettant la réduction de groupements nitro aromatiques.
- Le chapitre III est consacré au développement d'un polymère à empreintes moléculaires à base de polyaniline en surface d'électrode simple de carbone vitreux pour la détection de molécules analogues du TNT.
- Le chapitre IV décrit l'adaptation de la modification développée dans le chapitre III à un réseau d'électrodes et l'évaluation du capteur ainsi obtenu.

Chapitre I – Etude bibliographique :
capteurs électrochimiques de
composés aromatiques nitrés

Introduction

Au-delà du secteur militaire, les composés aromatiques nitrés jouent un rôle important dans de nombreux domaines. Des dérivés aromatiques nitrés sont utilisés en tant que pesticides [15], antibiotiques [16] mais aussi en tant qu'intermédiaires réactionnels dans un grand nombre d'industries chimiques car ils représentent une des meilleures sources de cycles aromatiques substitués par un azote [17]. Comme pour les explosifs, ces molécules peuvent avoir des impacts sur la santé, elles peuvent provoquer des phénomènes d'hépatotoxicité ou d'anémies, et sont parfois considérées comme cancérigènes et mutagènes. Beaucoup d'entre elles sont classées toxiques par des agences comme l'Organisation Mondiale de la Santé ou l'Agence de Protection de l'Environnement Américaine [16, 18]. De nombreuses méthodes ont donc été développées afin d'assurer un contrôle environnemental des lieux où ces substances ont pu être produites, stockées ou utilisées. Cette famille de molécules étant électroactive, les systèmes de détection électrochimique sont envisageables et prometteurs. Après avoir rappelé les propriétés électrochimiques des composés aromatiques nitrés et les principales méthodes voltammétriques utilisées pour la détection de molécules électroactives, la diversité des capteurs électrochimiques développés pour la détection de composés aromatiques nitrés sera présentée en fonction du choix de l'électrode de mesure et des modifications de surfaces d'électrodes possibles.

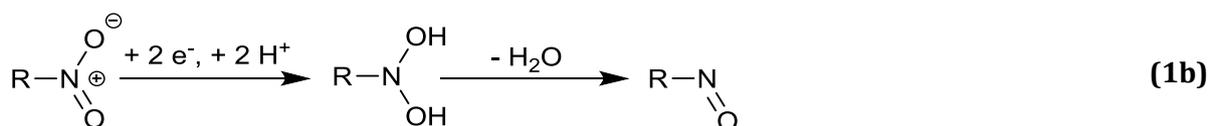
I.1 Détection électrochimique directe des composés aromatiques nitrés

I.1.1 Propriétés électrochimiques

L'électrochimie des dérivés aromatiques nitrés a été étudiée depuis la fin du XIX^{ème} siècle, notamment par l'équipe d'Haber qui s'est intéressée à la réduction du nitrobenzène [19]. Dans son ouvrage *Organic Electrochemistry*, Lund détaille les différentes réactions que peuvent subir ces composés lorsqu'ils sont soumis à un courant électrique [20]. Les mécanismes peuvent être très complexes et sont fortement dépendants du milieu. Même si la détection électrochimique est possible en milieu organique [21-23], la plus grande majorité des études environnementales est faite en milieu aqueux car cela permet de ne pas avoir à changer la

matrice des échantillons. Pour cette raison, seules les réactions électrochimiques ayant lieu en milieu aqueux acide à neutre ou légèrement basique seront détaillées ici.

Bien que certains mécanismes soient encore à élucider, les différentes réactions électrochimiques, que peut subir le groupement NO₂ des molécules en milieu aqueux, sont bien connues [20, 24, 25]. Une première réduction à 4 électrons se fait selon l'équation **(1a)** donnant un groupement hydroxylamine NHOH. Cette réduction se fait en réalité en deux étapes (équations **(1b)** et **(1c)**) : une première réduction à deux électrons donne un groupement dihydroxylamine, qui, en perdant une molécule d'eau, donne un groupement nitroso NO. Le potentiel de réduction du groupement NO étant moins cathodique que celui du groupement nitré, il va donc directement se réduire en hydroxylamine.



A un potentiel plus négatif, le groupement NHOH peut se réduire davantage pour donner une amine NH₂ (équation **(2)**). Il n'est cependant pas toujours évident de pouvoir observer cette deuxième vague de réduction car, en milieu acide, elle peut être cachée par la réduction des ions H⁺ en dihydrogène.



Après une première réduction en hydroxylamine, il est possible d'observer, en inversant le sens du potentiel, l'oxydation de l'hydroxylamine en nitroso par l'apparition de la vague réversible du couple (équation **(3)**).



Lorsqu'une molécule présente plusieurs fonctions NO₂ sur son cycle aromatique, la réduction se fait à des potentiels différents pour chaque fonction [20, 26, 27]. Ainsi, par des études en voltammétrie cyclique corroborées par des calculs de chimie quantique, l'équipe de Chua a montré que, dans la réduction du 2,4,6-trinitrotoluène (TNT), les groupements en *ortho* du méthyle se réduisaient l'un après l'autre et avant le groupement en *para* [28].

Par ailleurs, les fonctions présentes sur le cycle aromatique impactent directement les potentiels de réduction des groupements nitrés. Par exemple, dans le cas du 1-X-2,4-dinitrobenzène (avec X=Cl, Br, I, COOH, CH₃, C₂H₅), suivant la nature du substituant, la première vague de réduction sera due au groupement nitré en position 2 ou à celui en position 4 [20]. En effet, des effets inductifs et une inhibition stérique due à la coplanarité du groupement NO₂ avec le noyau benzénique peuvent jouer différemment sur le potentiel de réduction de chacun des groupements. Les explosifs présentant un groupement méthyle électrodonneur, comme les dérivés du toluène, sont plus difficilement réduits que leurs analogues comprenant un cycle benzénique non substitué [27]. Le potentiel exact de réduction dépend également de l'emplacement relatif des deux groupements car les effets inductifs ne sont pas homogènes sur tout le cycle. Il a souvent été observé également, que la réduction est plus facile, lorsque les molécules présentent plusieurs groupements nitro électroattracteurs ; la première vague de réduction du TNT est donc à un potentiel moins négatif que pour le 2,4-dinitrotoluène ou le 4-nitrotoluène [29, 30].

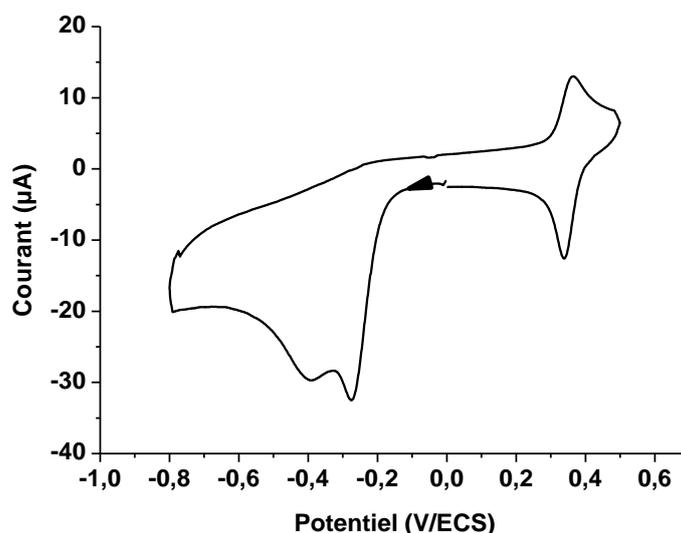


Figure 1 : Signal en voltammétrie cyclique d'une solution de 2,4-dinitrotoluène en milieu acide sulfurique à 0,5 mol/L (100 mV/s, Electrode de travail : carbone vitreux, contre électrode : fil de platine, Référence : électrode au calomel saturé).

La Figure 1 montre l'exemple d'un signal électrochimique obtenu en voltammétrie cyclique pour une solution de 2,4-dinitrotoluène. Les 2 pics obtenus pour la réduction de chaque groupement NO₂ en hydroxylamine sont bien visibles ainsi que le cycle réversible nitroso/hydroxylamine dans les potentiels positifs. Dans ces conditions le signal de réduction des groupements en amine n'est pas observable.

Les propriétés de ces molécules permettent donc d'utiliser des méthodes de détection électrochimiques, dont le principe et plusieurs exemples seront détaillés dans ce chapitre. Mais elles permettent également leur dégradation en molécules moins toxiques et possédant une meilleure biocompatibilité, notamment dans le cadre de protocoles de dépollution [31-33].

I.1.2 Méthodes de détection électrochimiques

Les méthodes de détection voltammétriques sont très souvent utilisées pour l'analyse de composés nitroaromatiques. Elles se font grâce à un système à trois électrodes. L'espèce doit être dissoute dans un électrolyte, solution conductrice, et placée dans une cellule électrochimique dans laquelle vont être positionnées trois électrodes : une électrode de travail, sur laquelle vont se faire les réactions d'oxydoréduction qui nous intéressent, une contre électrode, permettant d'assurer la circulation du courant dans le système et une électrode de référence, dont le potentiel est fixe et connu et va permettre de contrôler le potentiel appliqué à l'électrode de travail.

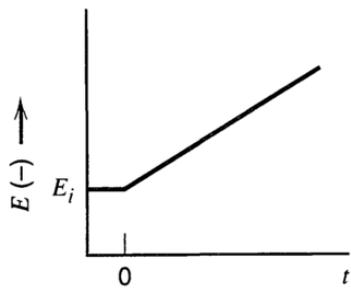
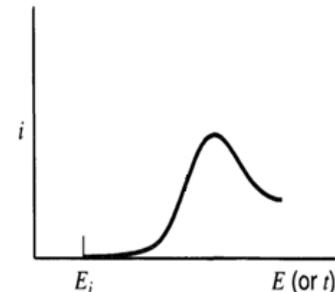
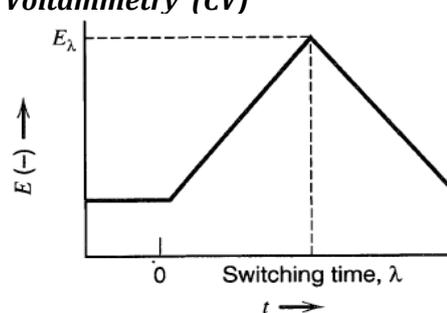
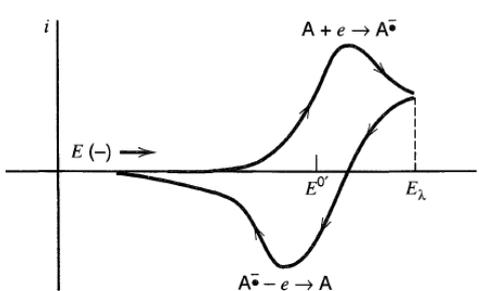
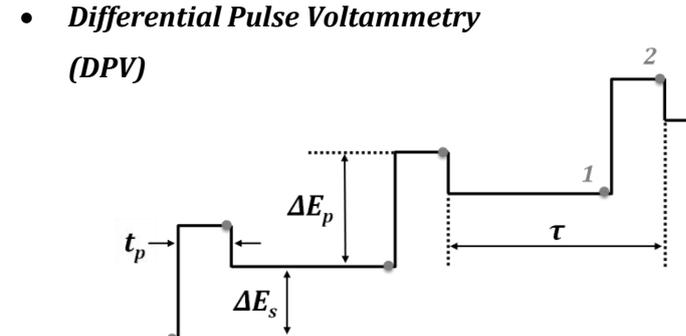
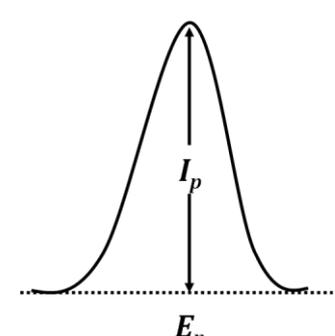
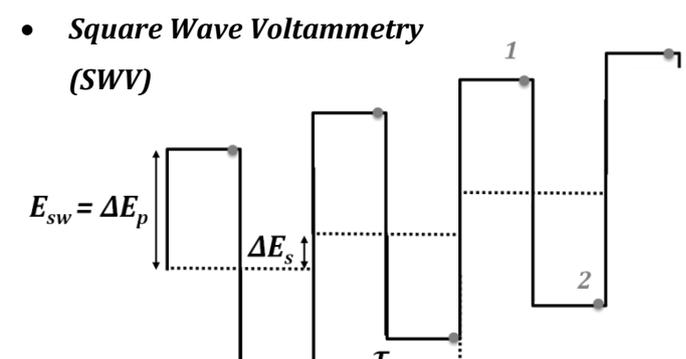
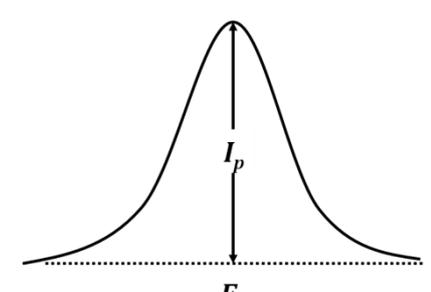
Lorsqu'un potentiel est appliqué, *via* l'électrode de travail, à une solution dans laquelle se trouvent des espèces électroactives, un courant d'oxydation ou de réduction peut être mesuré. Ce courant est la somme d'un courant faradique et d'un courant capacitif. Le courant faradique est directement issu de l'oxydation ou de la réduction des espèces présentes, dont l'analyte, au potentiel appliqué. Le courant capacitif est dû à un arrangement temporaire des ions du milieu à la surface de l'électrode lorsqu'un potentiel est appliqué. Une double couche chargée se forme, dont la physique se rapproche de celle d'un condensateur chargé, résultant en un courant transitoire. Le courant faradique apporte des informations sur les molécules électroactives présentes en solution : les potentiels auxquels le courant atteint son maximum dépendent des couples redox présents et l'intensité du signal dépend directement de la concentration de l'espèce. Ce signal est donc adapté pour une détection avec quantification.

La plus grande majorité des capteurs électrochimiques développés pour détecter les composés nitroaromatiques se placent à des potentiels correspondant à la première réduction

du ou des groupements nitro [34-37]. Cependant certains auteurs ont préféré utiliser le signal correspondant au système réversible nitroso/hydroxylamine présent après réduction du composé nitré en hydroxylamine [38, 39]. Ce suivi est notamment intéressant pour les dérivés polynitrés car le pic d'oxydation de l'hydroxylamine en nitroso est unique alors que la réduction présente plusieurs pics correspondant chacun à un groupement nitré, ce qui peut rendre la lecture du signal plus compliquée. Le travail de Galik *et al.* [30] souligne également l'intérêt de suivre l'oxydation dans le cas de mélanges. En effet, le potentiel d'oxydation ou de réduction est directement lié à la molécule observée, le potentiel de pic représente donc un premier critère de sélectivité de la mesure électrochimique.

Les principales méthodes électrochimiques utilisées par ces capteurs sont illustrées dans le Tableau 2. La voltammétrie cyclique (CV, *Cyclic voltammetry*) est utilisée la plupart du temps pour bien étudier le système électrochimique [27, 40] ou développer et tester les capteurs [41, 42], mais elle peut être également la méthode utilisée lors des protocoles de détection [43, 44]. La voltammétrie linéaire (LV, *Linear Voltammetry*) autour du potentiel ciblé peut être suffisante pour la détection [45, 46]. La plupart des auteurs préfèrent cependant utiliser des méthodes impliquant des sauts de potentiel car elles permettent de gommer le courant capacitif, dont la contribution peut être gênante lors de la détection de molécules faiblement concentrées donnant un courant faradique très faible. Les deux méthodes les plus couramment utilisées sont la voltammétrie impulsionnelle différentielle (DPV, *Differential Pulse Voltammetry*) [42, 47] et la voltammétrie à signaux carrés (SWV, *Square Wave Voltammetry*) [48, 49]. Ces méthodes d'analyse ampérométriques sont souvent précédées d'une étape d'adsorption pour préconcentrer la molécule à la surface de l'électrode et augmenter le signal [36, 50]. Cette étape de préconcentration est d'autant plus importante lorsque l'électrode a été choisie ou modifiée de manière à augmenter son affinité chimique avec la molécule cible [51, 52].

Tableau 2 : Allures de l'évolution du potentiel et du signal obtenu pour les principales méthodes de voltammétrie : A) méthodes à variation de potentielle linéaire avec le temps, issus de l'ouvrage de Bard [53], B) méthodes se basant sur des sauts de potentiels, adapté du travail de Osteryoung J.G. et Osteryoung R.A. [54]

A) METHODES LINEAIRES	
Evolution du potentiel, $E=f(t)$	Signal obtenu, $I=f(E)$
<ul style="list-style-type: none"> Linear Voltammetry (LV) 	
<ul style="list-style-type: none"> Cyclic Voltammetry (CV) 	
B) METHODES PULSEES	
Evolution du potentiel, $E=f(t)$	Signal obtenu, $\Delta I=I_2-I_1=f(E)$
<ul style="list-style-type: none"> Differential Pulse Voltammetry (DPV) 	
<ul style="list-style-type: none"> Square Wave Voltammetry (SWV) 	

I.1.3 Choix de l'électrode

Dans tout capteur électrochimique, le choix de l'électrode de travail est primordial. Il en existe de divers matériaux, formes et complexités. Si quelques études s'intéressent à des matériaux tels que l'or [55], le mercure [56], l'argent [57] ou l'ITO [58], la plus grande majorité des détections se font avec des électrodes de carbone, sous forme de carbone vitreux [59], d'encre de carbone [60], de graphène [52] ou même de diamant [61]. Les électrodes de platine ne sont pas beaucoup utilisées pour la détection des composés aromatiques nitrés car leur surface est facilement passivée par ces molécules [62].

Les encres de carbone sont utilisées pour faire des électrodes sérigraphiées (*screen-printed*). Ces électrodes sont peu onéreuses et sont donc souvent utilisées comme des électrodes jetables. Ceci permet de ne pas se soucier du problème de régénération d'électrode qui est parfois nécessaire. En 1998, Wang *et al.* avaient comparé différentes encres (carbone, or, carbone-iridium, carbone-ruthénium) pour la détection en SWV du TNT [60]. L'encre de carbone simple donnait le meilleur signal. Plus récemment, en 2013, l'équipe de Caygill a utilisé des électrodes sérigraphiées de carbone commerciales et a obtenu, sans modification de surface, des limites de détection de 0,4 $\mu\text{mol/L}$ pour le TNT et 0,7 $\mu\text{mol/L}$ pour le 2,4-dinitrotoluène (2,4DNT) [63]. Bien que dans la majorité des cas les encres de carbone sont appliquées sur support solide, Malzahn *et al.* ont utilisé les propriétés de ces électrodes de manière originale en sérigraphiant des électrodes sur un tissu de néoprène afin de faire un capteur intégré sur un vêtement [64]. Ce capteur, illustré sur la Figure 2, aurait pour but d'être porté par des plongeurs pour une analyse continue des eaux sous-marines, qui pourrait donc être menée en parallèle à d'autres activités.

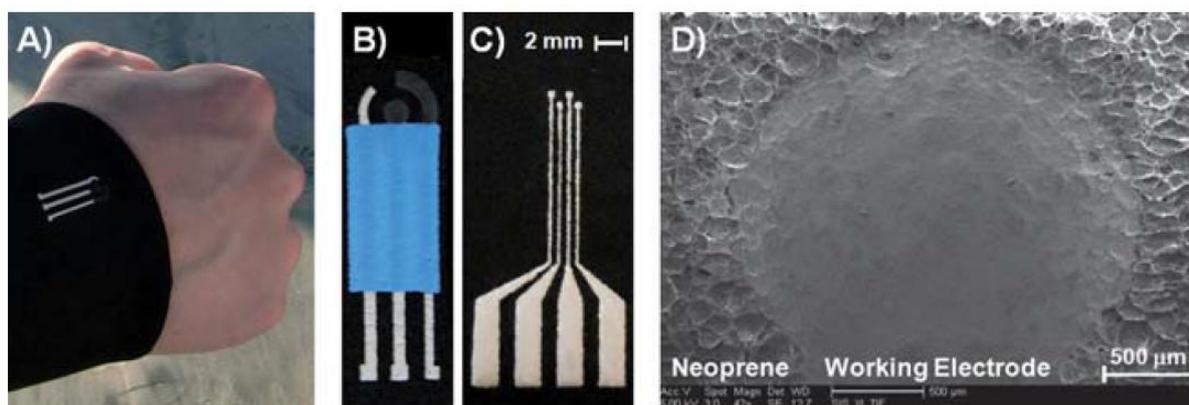


Figure 2 : Représentation d'électrodes sérigraphiées (A) électrode sur tissu ; (B) et (C) représentations de deux designs d'électrodes : (B) design standard comprenant 3 électrodes (électrode de travail, contre électrode, recouvertes d'encre de carbone, et pseudo référence) dont la jonction entre les contacts, en bas, et la surface de détection, en haut, est recouverte d'une couche isolante, bleue ; (C) design d'un réseau de 4 électrodes d'argent ; (D) détail microscopique de l'électrode de travail sur tissu. Figures issues de l'article de Malzahn *et al.*, dans *Analyst*, 2011 [64].

La forme du carbone la plus utilisée dans les capteurs reste le carbone vitreux. Bien que l'on trouve des études où des électrodes de carbone vitreux sont utilisées directement [59], ces électrodes servent le plus souvent de support pour construire des électrodes plus complexes. Elles sont notamment utilisées comme base pour des électrodes de graphène, forme bidimensionnelle du carbone qui peut être déposée en surface. Le graphène est particulièrement intéressant pour la détection des dérivés aromatiques nitrés car il va se former des interactions faibles entre les groupements aromatiques du graphène et ceux des molécules cibles [65]. Ceci va permettre, par des méthodes de voltammétrie avec une étape d'adsorption, d'augmenter le signal par rapport à une électrode de carbone vitreux simple [42, 66]. En modifiant une électrode de carbone vitreux avec un feuillet de graphène, Tang *et al.* ont obtenu une limite de détection du TNT de 0,2 ppb (0,9 nmol/L) [52]. Le graphène utilisé dans les capteurs de composés aromatiques nitrés peut avoir des compositions chimiques qui varient un peu. Chen *et al.* utilisent, par exemple, un graphène dopé en azote pour favoriser le transfert d'électrons [67]. Les feuillets de graphène peuvent être déposés directement sur la surface de carbone vitreux, où ils adoptent le plus souvent une morphologie très plissée, comme montrée sur la Figure 3, permettant une grande surface de contact [67, 68]. Mais le graphène est également utilisé sous forme de nano-objets, comme des nano-rubans [66, 69] ou des nano-tubes [46, 70].

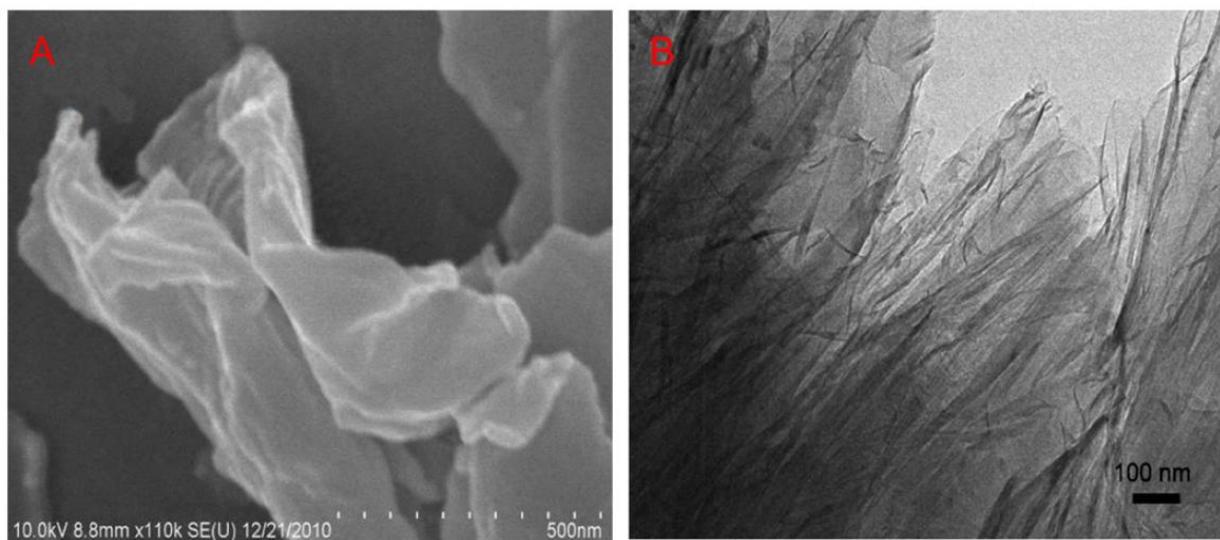


Figure 3 : Images d'un feuillet de graphène en microscopie électronique à balayage à émission de champ, FESEM (A) et en microscopie électronique en transmission TEM (B) obtenues par l'équipe de Chen *et al.*, *Electrochemistry communications* 2012 [67].

L'utilisation de nanomatériaux est en effet une méthode fortement utilisée pour la réalisation de capteurs électrochimiques. Akhgari recense, dans une revue de 2015, l'utilisation de nano-objets dans différents capteurs électrochimiques de traces d'explosifs aromatiques

nitrés développés récemment [34]. Déposés en surface d'électrodes planes, souvent en carbone vitreux, les nanomatériaux ont l'avantage majeur d'augmenter la surface de l'électrode, et parfois même son activité, permettant ainsi un meilleur signal et donc de meilleures sensibilités et limites de détection. Lorsque les matériaux sont sous forme de nano-objets, éléments dispersés, ils sont immobilisés en surface des électrodes soit grâce à des interactions faibles après un simple séchage en surface [41, 69], soit *via* l'utilisation d'un polymère conducteur [36, 71]. Tout comme les électrodes, plusieurs types de matériaux peuvent être utilisés pour former ces nano-objets. Comme indiqué précédemment, ils peuvent être en carbone. En plus des exemples donnés de nano-objets 2D de graphène, il existe aussi des capteurs de molécules aromatiques nitrées à base de nanoparticules de graphite [72]. L'équipe de Goh a comparé l'efficacité de différents nano-objets de carbone (microparticules de graphite et nanorubans de graphène de différentes épaisseurs), immobilisés en surface d'une électrode de carbone vitreux, et a obtenu la meilleure limite de détection de TNT, 1 µg/mL (4,4 µmol/L), pour l'utilisation des nanoparticules de graphite [69]. D'autres capteurs sont formés de nanoparticules métalliques, permettant d'améliorer la conductivité et/ou de catalyser la réaction de réduction, à base d'or [73], de zinc [41], de platine [74], de ruthénium [43] ou de cuivre [36], ou parfois des oxydes de ces métaux [41]. Un autre type de nanomatériau qui peut être exploité en surface d'électrode consiste en des matériaux nanoporeux. Ces matériaux vont permettre une très grande sensibilité envers les dérivés aromatiques nitrés car, grâce à un système de réseaux de pores de tailles nanométriques, ils offrent une très grande surface où la molécule peut s'adsorber avant la mesure. Les silices sont des matériaux intéressants pour faire ces matrices car elles permettent une grande porosité homogène. De plus elles présentent une grande affinité chimique avec les dérivés aromatiques nitrés [45]. Cependant, comme la conductivité des électrodes modifiées par de la silice est assez limitée, des matériaux nanoporeux à base de carbone leur sont parfois préférés [47].

Afin de cumuler les avantages des différents éléments, il est possible d'en faire des matériaux hybrides. Yuan *et al.* se sont penchés sur la détection de plusieurs dérivés aromatiques nitrés (2,4-dinitrotoluène, 1,3,5-trinitrophénol, nitrobenzène et *p*-nitroaniline) avec une électrode de carbone vitreux recouverte d'une couche de Nafion, membrane polyfluorée échangeuse de protons, dans laquelle sont dispersés des nanotubes de carbone graphène sur lesquels sont greffées des nanoparticules poreuses d'un alliage palladium-platine [47]. En suivant la réduction par DPV, ils ont obtenu des limites de détection entre 2,5 et 5,5 nmol/L.

L'utilisation de nanomatériaux a pour intérêt d'augmenter la surface spécifique de l'électrode, et ainsi augmenter le signal de détection, tout en gardant un volume raisonnable. En

2017, l'équipe de Tan s'est penchée sur une autre manière, originale, de contrôler l'aire de la surface d'une électrode en étudiant la faisabilité de la détection de composés aromatiques avec une électrode fabriquée via l'impression 3D [40]. La morphologie de l'électrode peut ainsi être définie sur ordinateur, elle est ensuite imprimée en acier, par fusion sélective par laser, puis recouverte d'or. Les auteurs ont choisi pour leur essai de réaliser une électrode hélicoïdale, représentée sur la Figure 4, avec laquelle ils ont pu détecter du 2,4DNT, du TNT et du fenitrothion, un insecticide.

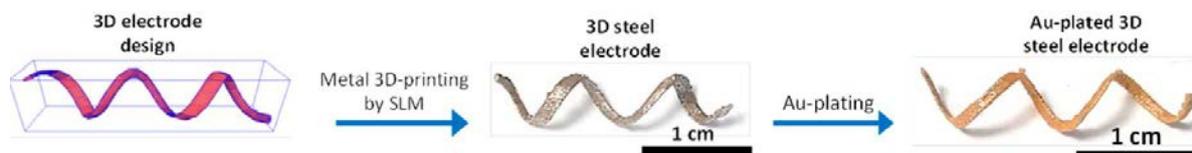


Figure 4 : Protocole de fabrication d'une électrode 3D, image issue du travail de Tan et al., Analytical Chemistry 2017 [40].

A l'inverse de chercher à augmenter la surface d'électrode et donc le signal électrochimique, certains capteurs vont être composés de microélectrodes (diamètre inférieur à 100 μm). En effet, de par la petite taille de la surface, la physique de ces capteurs est différente. Le courant sur microélectrodes est très faible, ce qui permet de travailler dans des milieux électrolytiques peu conducteurs. Elles présentent également l'intérêt de limiter l'intensité du courant capacitif par rapport au courant faradique, ce qui est intéressant pour l'étude de traces. Pour la détection de composés aromatique nitrés, le matériau le plus utilisé reste le carbone, plus précisément les électrodes sont constituées d'une fibre de carbone [48, 49, 75] ; mais des microélectrodes d'or sont également étudiées [76].

Un grand travail a été réalisé par l'équipe de Wang sur le développement d'un capteur électrochimique à TNT se basant sur une microélectrode en fibre de carbone [35]. Dans le but de développer un capteur pouvant faire des mesures de TNT en continu et à distance dans le milieu sous-marin, ils ont développé un capteur en flux permettant des mesures rapides en SWV enchainées avec lequel ils ont pu obtenir, en laboratoire, des limites de détection de l'ordre de 25 ppb (0,11 $\mu\text{mol/L}$) [77]. Ils ont également étudié l'utilisation de la microélectrode dans un système submersible sans flux pour une détection à distance, directement dans les eaux sous-marines, sans l'utilisation de pompes [48]. Le système peut ainsi être transporté par des plongeurs ou est intégré dans des véhicules télécommandés [78] ou autonomes [35]. La Figure 5 montre l'exemple du véhicule sous-marin autonome développé par l'équipe de Wang en partenariat avec le Bureau de la Recherche Navale des Etats-Unis (US Office of Naval Research).

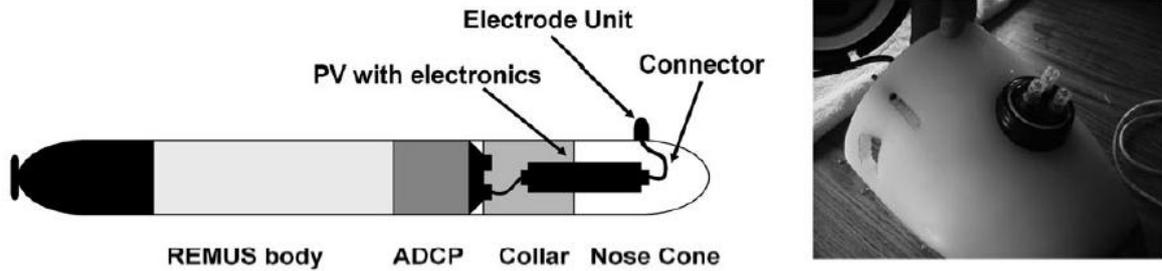
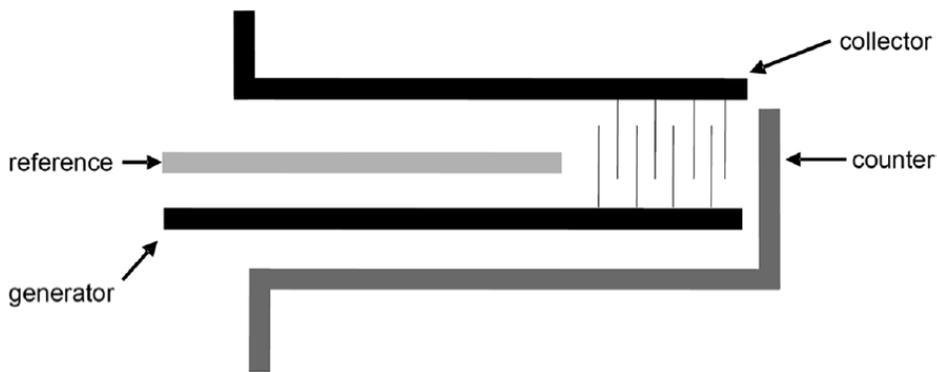
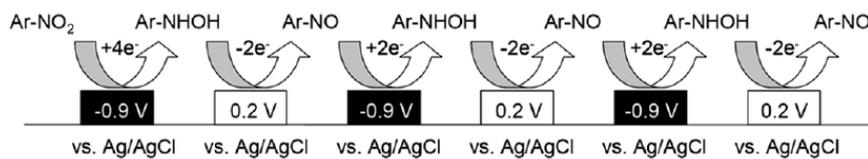


Figure 5 : Représentation du véhicule sous-marin autonome intégrant un capteur à TNT et visualisation du système à trois électrodes situé à la pointe du véhicule. Système développé par l'équipe de Wang et le Bureau de la Recherche Navale. Issu de la revue de Wang dans *Electroanalysis* en 2007 [35].

Certains chercheurs choisissent d'utiliser un réseau d'électrodes, en général pour augmenter l'intensité de courant mesurée sur microélectrodes. Ces réseaux peuvent également être utilisés pour comparer différentes modifications d'électrodes ou capter différentes molécules simultanément [79], mais ils peuvent aussi permettre des méthodes électrochimiques originales. Trammell *et al.* [39] ont par exemple développé un réseau d'électrodes (dont la disposition est représentée sur la Figure 6-a) pour mesurer en voltammétrie cyclique le TNT.



(a)



(b)

Figure 6 : Schéma (a) et principe de fonctionnement (b) du réseau d'électrodes utilisé par l'équipe de Tammell pour la détection du TNT. Issu de l'article dans *Analytical Letters*, 2008 [39].

Ils ont profité de la réversibilité du couple hydroxylamine/nitroso pour amplifier le signal obtenu en faisant cycler plusieurs fois les molécules. En effet, comme cela est représenté sur la Figure 6-b, après une réduction initiale et irréversible des groupements nitrés en hydroxylamines, les molécules sont oxydées en nitroso sur la série d'électrodes « collector », puis elles vont diffuser jusqu'à la série d'électrodes « generator » ou elles pourront être réduites à nouveau, puis retourner s'oxyder et ainsi de suite. Une molécule étant mesurée plusieurs fois le signal total est plus intense. Un autre exemple d'utilisation originale d'un réseau d'électrodes sera présenté dans le chapitre IV.

I.2 Amélioration des performances des capteurs par modification de surface

Après avoir bien sélectionné l'électrode selon la molécule et l'application visée, les capteurs peuvent être encore améliorés par des modifications chimiques de la surface des électrodes. Ces modifications peuvent permettre d'augmenter encore le signal, afin de détecter des espèces à des concentrations plus faibles, et d'augmenter la spécificité pour analyser des solutions plus complexes, par préconcentration ou grâce à des intermédiaires réactionnels.

I.2.1 Modification permettant une préconcentration sélective

Les dérivés aromatiques nitrés permettent deux types d'interactions faibles : les plus fortes sont les interactions de types π avec leurs groupements aromatiques [80] mais des liaisons hydrogènes par la présence du groupement NO_2 sont également possibles [81]. Certains auteurs avaient déjà choisi le matériau d'électrode de manière à ce qu'il y ait des interactions faibles comme par exemple le graphite qui permet des interactions π - π . De plus, les groupements nitrés étant électroattracteurs, le cycle aromatique est légèrement appauvri en électrons et forme plus facilement des liaisons faibles avec des sites riches en électrons. En jouant sur ces affinités, des modifications d'électrodes peuvent permettre des préconcentrations sélectives pour une famille de composés ou une molécule unique. Cette préconcentration peut se faire par une simple adsorption en surface ou par une encapsulation de la molécule dans une couche conductrice.

a. Récepteurs surfaciques

Des groupements récepteurs peuvent être directement greffés de manière covalente sur l'électrode ou sur des nanomatériaux qui sont ensuite déposés sur l'électrode afin d'en augmenter la surface. Afin de préconcentrer des molécules aromatiques nitrées, plusieurs catégories de groupements peuvent être greffées : des amines [82, 83], des groupements aromatiques [84] ou des molécules alliant plusieurs types de liaisons pour augmenter la sélectivité [51]. Les groupements amines vont interagir par transfert de charges entre le cycle aromatique pauvre en électrons et le groupement NH_2 riche en électrons. En comparant la détection du TNT à la surface d'une électrode de carbone vitreux sur laquelle ont été déposées des particules poreuses de silice, l'équipe de Fu a montré que le signal obtenu avec la silice fonctionnalisée par des groupements NH_2 était presque 5 fois plus élevé qu'avec la silice initiale [82]. Ils ont pu également montrer une certaine sélectivité du TNT par rapport au 2,4DNT, moins électrodéficient, et aussi au 1,3,5-trinitrobenzène (1,3,5TNB), qui, bien que plus électrodéficient, présentait une symétrie une fois adsorbé qui ne favorisait pas sa réduction. Guo *et al.* se sont intéressés à une porphyrine comprenant des groupements amines, permettant ainsi des interactions du TNT à la fois avec les groupements amines et le macrocycle aromatique [51]. En greffant cette molécule sur des feuillettes de graphène, ils ont obtenu un capteur spécifique aux composés aromatiques nitrés avec des limites de détection de 2,2 à 12 nmol/L pour le TNT, TNB, 2,4DNT et 1,3DNB. Afin d'obtenir une préconcentration à sélectivité moléculaire, l'équipe de Zhang a cherché à greffer sur des nanotubes de carbone du triphénylène, molécule aromatique présentant la même symétrie que le TNT [84]. Ils ont effectivement montré que la fonctionnalisation de ces nanotubes, déposés sur une électrode de carbone vitreux, permettait une augmentation du signal. Cependant aucune étude de sélectivité n'a été réalisée. Toujours dans l'idée d'obtenir un capteur spécifique à une molécule et non à une famille de dérivés nitrés aromatiques, un travail a été mené par l'équipe de Fierke sur le greffage d'une molécule permettant des interactions spécifiques avec le 2,4DNT [85]. Les interactions attendues sont représentées sur la Figure 7. En greffant cette molécule par réduction électrochimique des sels de diazonium correspondants sur une électrode composée d'une matrice poreuse de carbone, ils ont obtenu, en SWV, une limite de détection de 10 $\mu\text{mol/L}$ alors qu'aucune concentration en dessous de 200 $\mu\text{mol/L}$ n'était détectée sans la fonctionnalisation. De plus, une étude d'interférence avec du nitrobenzène à 1 mmol/L, n'a montré aucun impact sur la limite de détection du 2,4DNT.

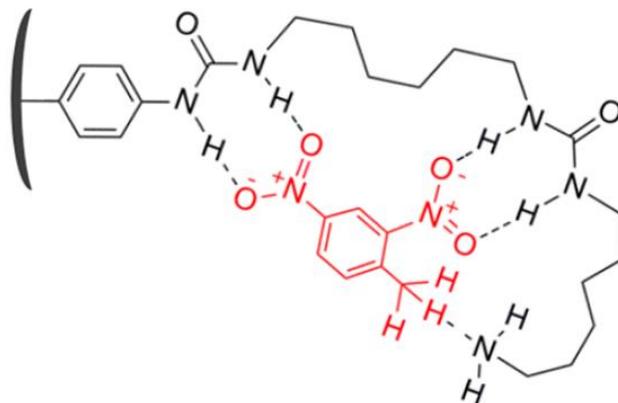


Figure 7 : Interactions attendues entre le 2,4DNT et le récepteur de l'électrode. Issu de l'article de Fierke dans *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2012 [85].

Si la modification par électrogreffage est une méthode robuste pour la modification de surfaces, elle peut présenter plusieurs désavantages. Elle demande souvent des conditions strictes, elle peut mener à une passivation partielle des électrodes, mais surtout il y a souvent un manque d'homogénéité de la couche organique sur la surface, comme par exemple lors de la réduction électrochimique de sels de diazonium qui conduit à la formation de multicouches. Pour ne pas être confronté à ces problèmes d'inhomogénéité, les modifications peuvent être faites en monocouche en surface d'électrode. Afin d'obtenir des monocouches, il est possible d'utiliser des molécules qui s'organisent spontanément à la surface des électrodes pour former des couches que l'on appelle des monocouches auto-assemblées (SAMs, *Self-assembled monolayer*). Ces molécules sont formées de deux parties : une « tête » qui va avoir une affinité chimique pour le matériau d'électrode et une « queue » qui va permettre l'arrangement des molécules entre elles par affinité chimique. Les molécules les plus couramment utilisées sont des alkanethiols avec des chaînes insaturées qui par leur groupement thiol peuvent s'autoassembler sur des surfaces d'or [86, 87]. Bozic *et al.* ont testé des alkanethiols de longueurs variées, avec des chaînes carbonées de 3 à 12 carbones, se terminant soit par un méthyle soit par un groupe hydroxyle [86]. Ils ont testé les SAMs sur une électrode d'or pour la détection du TNT et du 2,4DNT. La meilleure détection a été obtenue par l'utilisation du mercapto-1-décanol (dodécane-thiol terminé par -OH). Les signaux parasites obtenus sur électrode d'or seule ont pu être éliminés par addition d'une monocouche de thiols. De plus, les signaux des molécules cibles étaient plus intenses et mieux résolus que pour l'électrode modifiée par une SAM comprenant un groupement méthyle terminal. Les auteurs suggèrent que des liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles terminaux et les composés nitrés permettent d'augmenter le signal électrochimique. L'équipe de Nié a cependant réussi à utiliser une SAM de dodécane-thiol pour la détection du TNT, en utilisant une technique d'impression moléculaire 2D, représentée sur la

Figure 8 [87]. La SAM est formée sur des nanoparticules d'or recouvrant une électrode de carbone en présence de la molécule cible qui est ensuite retirée ce qui laisse des espaces dans la couche correspondant à la taille de la molécule. Le signal mesuré pour le TNT est estimé 5 fois plus grand que pour la couche sans empreintes. Des études de sélectivité par mesure d'adsorption dans la couche imprimée ont montré une affinité de la couche au moins 3 fois plus grande pour le TNT que pour les analogues testés (1,3,5TNB, 2,4DNT, 1,3DNB), prouvant que cette couche permet une meilleure sélectivité qu'une SAM simple. Des SAMs formées d'hydrocarbures aromatiques polycycliques s'assemblant sur des surfaces de carbone ont également été étudiées pour un effet similaire au graphène [88].

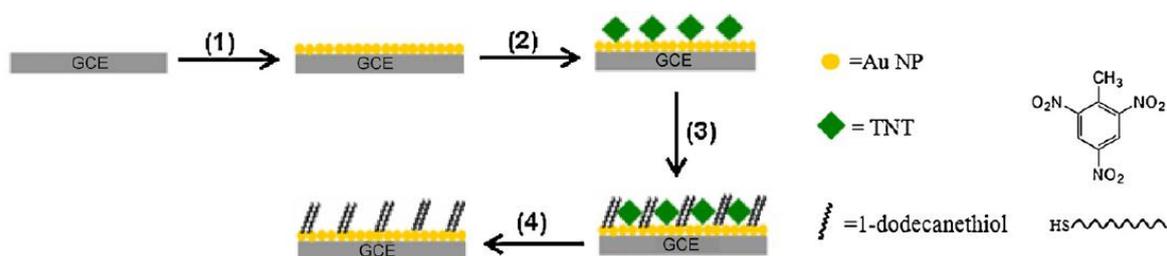


Figure 8 : Schéma de fabrication d'une couche auto assemblée à empreintes moléculaires sur une électrode de carbone vitreuse (GCE) recouverte de nanoparticules d'or (AuNP) pour la détection du TNT. Issu de l'article de Nie dans *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 2011 [87].

Il est également possible de modifier les électrodes par de fines couches de polymère conducteur dont les unités monomères vont présenter des affinités avec les molécules cibles. Parmi les modifications rencontrées, certains polymères vont interagir *via* leurs groupements aromatiques enrichis en électrons, comme des polymères à base de dérivés de carbazoles [89]. D'autres vont faire des liaisons hydrogènes, comme le poly(chlorure de diallyl-diméthylammonium) [90]. La modification par un polymère de type polyméline comprenant des acides carboxyliques allie les deux types d'interaction [91]. Cependant, dans la majorité des cas, les polymères présentent des groupements aromatiques fonctionnalisés par des amines primaires ou secondaires, permettant à la fois des liaisons hydrogènes et des interactions électroniques car très enrichis en électrons. Les polymères utilisés sont, par exemple, des dérivés de polyporphyrine [92], des polyanilines réticulées [93], des polyanilines dopées par des peptides [94] ou des poly(acide *m*-aminobenzènesulfonique) [95]. La couche de polymère peut être déposée en surface d'électrode par adsorption en solution [90] ou par dépôt et séchage [94], mais certains polymères peuvent être directement formés à la surface de l'électrode par électropolymérisation [89, 92, 93]. Comme pour les SAMs, les molécules cibles vont interagir avec la couche par adsorption et le nombre de sites récepteurs est donc directement

proportionnel à la surface du polymère. Afin d'augmenter cette surface, certains auteurs ont choisi de déposer le polymère en surface de matériaux d'électrode tels que le graphite [91] ou des silices poreuses [90]. Il est également possible de synthétiser des polymères qui forment eux-mêmes une matrice poreuse [89, 94]. L'équipe de Wang a par exemple formé un réseau de fibres de polyaniline dopé par un polypeptide comprenant des unités monomères de type lysine ou acide glutamique [94]. Comme cela est représenté sur la Figure 9, les groupements acides glutamiques permettent de lier le polypeptide par interactions ioniques aux fibres d'aniline obtenues par oxydation chimique. Une matrice fortement poreuse formée d'un réseau de fibres est ainsi obtenue. Bien que la polyaniline présente déjà des affinités pour les composés aromatiques nitrés [93], les groupements lysines permettent de rajouter des sites récepteurs NH₂, riches en électrons. Cette matrice de polymère, déposée en surface d'une électrode de carbone vitreux, a permis la détection du TNT avec une limite de détection de 100 nmol/L. Ce n'est cependant pas la meilleure limite obtenue pour ce genre de méthode. Par la modification d'une électrode de carbone vitreux par une nanocouche de MoS₂ recouverte d'un poly(acide *m*-aminobenzènesulfonique), l'équipe de Yang a obtenu une limite de détection pour le TNT de 0,187 nmol/L [95]. Bien que l'on puisse obtenir de très bonnes limites de détection avec ce type de polymères, ces modifications ne permettent pas de sélectivité parmi les aromatiques nitrés, en dehors de leurs potentiels de réduction qui sont parfois très proches.

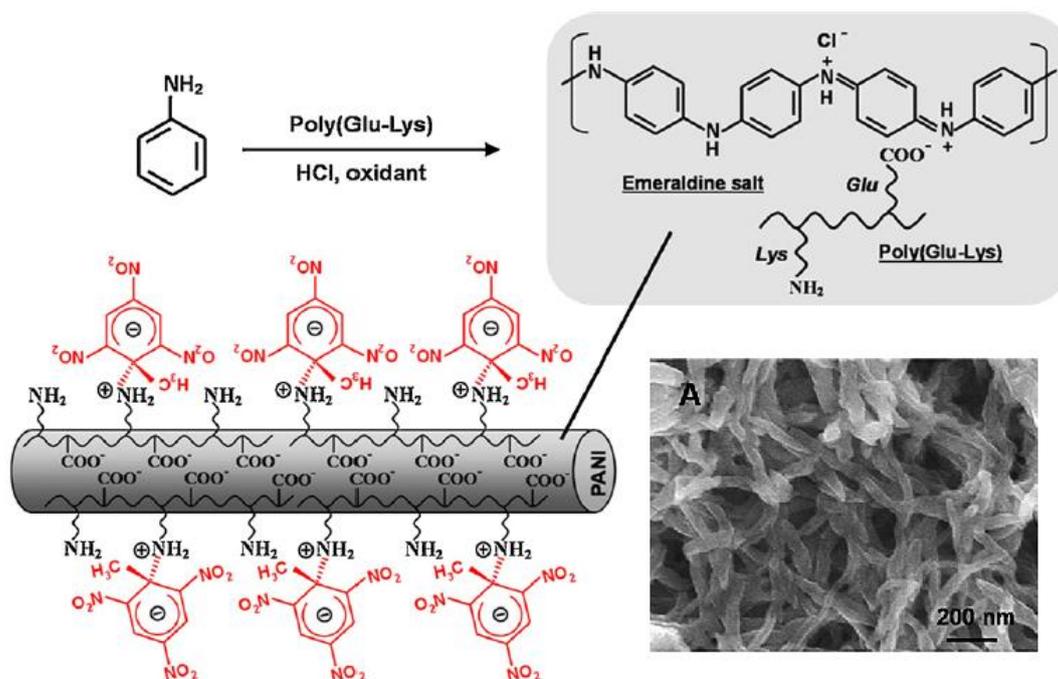


Figure 9 : Illustration schématique de la fabrication et de la structure des fibres de polyaniline dopées poly(Glu-Lys) et image MEB de la matrice obtenue. Issu de l'article de Wang et al. dans *Talanta*, 2009 [94].

b. Encapsulation dans une couche perméable

Plutôt que de chercher à adsorber les analytes en surface d'une électrode modifiée, il est possible de modifier des électrodes par dépôt d'une couche poreuse dans laquelle les molécules pourront pénétrer sélectivement. Par exemple, la Figure 10 représente un concept original de l'équipe de Yan [96]. En se basant sur l'hydrophobie des polluants aromatiques nitrés, les auteurs ont imaginé un concept se basant sur des micelles contenues dans des canaux d'une matrice de silice. Les composés visés sont des explosifs aromatiques ainsi que des pesticides organophosphates nitrés, molécules présentes en matrice aqueuse dans l'environnement, qui viendront pénétrer dans les micelles pour atteindre l'électrode.

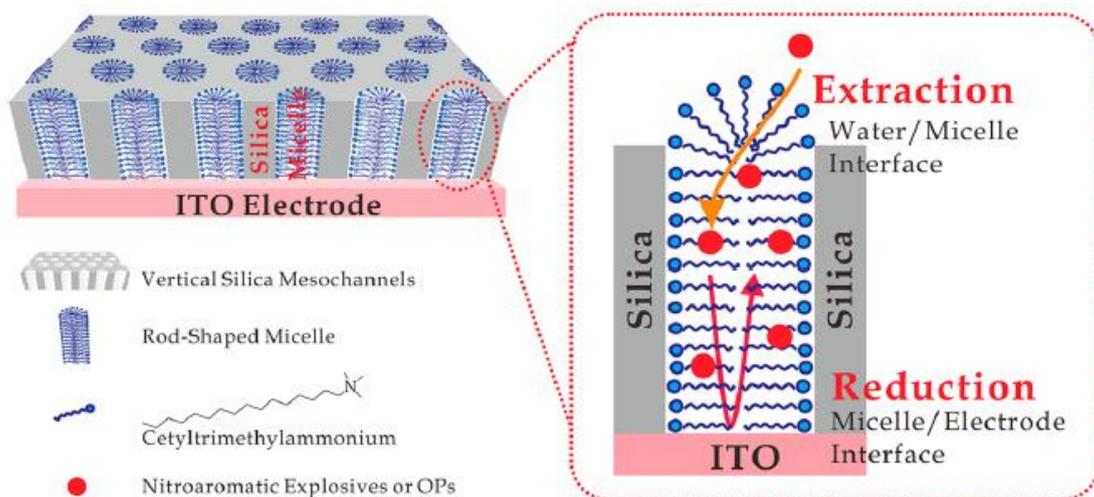


Figure 10 : Représentation de la modification et du principe d'extraction du capteur à composés aromatiques nitrés de Yan et al. dans *Analytical Chemistry*, 2015 [96].

Une modification plus répandue est l'utilisation d'une couche de liquide ionique. Les liquides ioniques sont des sels à l'état liquide à température ambiante. Déposés en surface d'électrode, ils vont jouer le rôle d'électrolyte et de solvant pour les composés aromatiques nitrés. Ils ont la propriété d'absorber les molécules et sont surtout utilisés pour la détection en phase gazeuse où les molécules sont fortement dispersées. Mais leur utilisation pour la détection en phase liquide a également été testée [12]. Afin de présenter une bonne affinité pour les composés aromatiques nitrés, les liquides ioniques les plus utilisés sont à base de 1-butyl-3-méthylimidazolium, ou de ses dérivés, avec différents contre-ions. Les liquides ioniques peuvent être fixés en surface d'électrode par l'intermédiaire d'un polymère [97], par liaison covalente [98] ou ils peuvent être mélangés à du graphite pour obtenir une pâte de carbone servant

directement de matériau d'électrode [75, 99]. Guo *et al.* ont étudié la fonctionnalisation par le bromure de 1-(3-aminopropyl)-3-méthylimidazolium. L'utilisation de sels terminés par un groupement amine leur a permis de les fixer sur des matériaux tels que des nanotubes de carbone ou des feuillets de graphène [98]. La détection du TNT sur une électrode de carbone vitreux nue et avec des nanotubes de carbone ou des feuillets de graphène fonctionnalisés par le liquide ionique, a été comparée après une incubation de 150 s. Le meilleur signal a été obtenu pour les feuillets de graphène : 6,2 fois plus intense que pour les nanotubes et 51,4 fois plus intense que l'électrode non fonctionnalisée. La limite de détection ainsi obtenue est de 4 ppb (18 nmol/L).

La modification permettant d'atteindre les meilleures sélectivités, voire une réelle spécificité, est l'utilisation d'un polymère à empreintes moléculaires (MIP, *Molecularly Imprinted Polymer*). Les MIPs sont des matrices polymères possédant dans leur épaisseur des cavités qui vont être complémentaires, en forme et en affinité chimique, à la molécule d'intérêt. Seule la molécule cible devrait donc être préconcentrée en surface avant la mesure. Pour préparer des capteurs électrochimiques de molécules aromatiques nitrées à partir de MIPs, certains auteurs ont choisi des polymères à base d'acrylamide ou d'acide méthacrylique réticulés par de l'éthylène glycol diméthacrylate (EDMA), polymères couramment utilisés pour la synthèse de MIPs [22, 38, 100]. Après avoir été synthétisé en solution, le polymère est déposé en surface d'électrode [22, 100] ou mélangé à du graphène pour obtenir une pâte de carbone [38]. Cependant, pour la détection électrochimique, la synthèse de MIPs par électropolymérisation d'aniline ou de dérivés d'aniline a été plus largement étudiée. On trouve par exemple de la polyaniline dopée par de l'acide polyvinyl sulphonique pour la détection du *p*-nitrophénol [58], un copolymère aniline/*o*-phényldiamine pour le dinitrocrésol [101] et même des structures polymériques à base de nanoparticules d'or polymérisées entre elles par des groupements aminothiophénols pour la détection du TNT [102, 103]. L'équipe de Riskin s'est penchée sur l'étude de ces matrices à empreintes, formées de nanoparticules fonctionnalisées, pour la détection du TNT [103]. Le polymère est directement électropolymérisé en surface d'électrode à partir d'une couche d'aminothiophénols afin de greffer le MIP. Le schéma de synthèse et de fonctionnement du MIP est représenté sur la Figure 11. La comparaison entre l'électrode nue, l'électrode fonctionnalisée par la couche de polymère sans les empreintes et le MIP a montré une amélioration de la limite de détection du TNT d'un facteur 47 avec le polymère et la présence des empreintes l'a améliorée d'un facteur 10 supplémentaire. La limite de détection finale obtenue est de 200 pmol/L et la sélectivité a été démontrée par une détection bien plus faible du 2,4DNT.

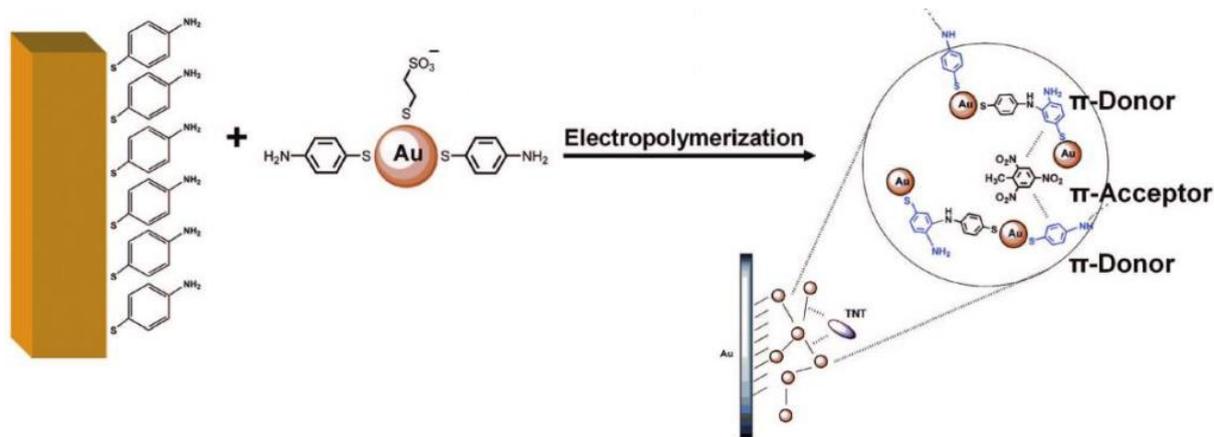


Figure 11 : Représentation du principe de fabrication et des interactions du MIP à base de nanoparticules d'or fonctionnalisées. Adapté du travail de l'article de Riskin *et al.* dans *Journal of the American Chemical Society*, 2008 [103].

I.2.2 Immobilisation d'un catalyseur

Outre la préconcentration sélective des espèces à l'électrode, la modification de surface peut permettre également d'amener une propriété supplémentaire à l'électrode. Un exemple de propriété est l'activité catalytique grâce à l'immobilisation d'un catalyseur enzymatique ou synthétique. L'utilisation de ce type de molécules présente un intérêt particulier pour le développement de capteurs car elles vont réagir spécifiquement avec une classe de composés [104]. Ainsi, plusieurs études se sont centrées sur l'utilisation d'une enzyme nitroréductase dans la méthode de détection électrochimique des composés aromatiques nitrés. Les réactions ayant lieu dans le domaine de l'oxydo-réduction, il va être possible de suivre l'évolution d'un signal électrochimique en fonction de la quantité de substrat. Le suivi peut être fait par chronoampérométrie, c'est-à-dire qu'une variation d'intensité est suivie à potentiel fixe lors de l'ajout de la solution à doser. O'Mahony *et al.* ont par exemple étudié la variation de la densité de courant d'une solution contenant de la nitroréductase ainsi que la co-enzyme nicotinamide adénine dinucléotide NADH (médiateur permettant de fournir les électrons lors de la réduction) lors de l'ajout de TNT [105]. Le potentiel fixé est au dessus du potentiel standard du couple hydroxylamine/nitroso. Lors de l'arrivée du TNT dans le milieu, un de ses groupements nitrés est directement réduit en hydroxylamine par l'action de l'enzyme et le courant va augmenter à cause de l'oxydation du groupement ainsi formé. Ils ont obtenu une méthode de détection sélective pour le TNT par rapport aux 2,4DNT et 3NT pour qui l'activité catalytique de l'enzyme est moins importante.

Pour la fabrication d'un capteur, il est possible d'immobiliser l'enzyme en surface d'électrode. L'équipe de Gwenin a utilisé le génie génétique pour obtenir une nitroréductase contenant des fonctions thiol afin de greffer l'enzyme en surface d'électrode sans perdre son activité [106]. En présence du 1,1'-acide ferrocène dicarboxylique utilisé comme médiateur donneur d'électrons, ils se sont intéressés à la détection du dinitroéthylènebenzène. Ils ont également utilisé la chronoampérométrie à potentiel fixe pour détecter la présence de l'analyte, mais cette fois-ci le potentiel est choisi en fonction de la réduction du cofacteur. En effet, lorsque la molécule nitrée arrive dans le milieu, l'enzyme va la réduire en se servant d'un électron donné par le co-facteur, le co-facteur va donc pouvoir se réduire en surface d'électrode provoquant une augmentation du courant de réduction en présence de dinitroéthylbenzène. Ils ont pu détecter ainsi des concentrations jusqu'à 0,1 ppb (0,5 nmol/L).

Lors d'un suivi par chronoampérométrie il est nécessaire de bien voir la différence entre l'état « avant », sans analyte, et l'état « après », en présence de l'analyte. Ceci nécessite l'utilisation d'un système en flux ou l'ajout de l'échantillon dans une solution existante, ce qui provoque sa dilution. Une détection statique directement dans la solution est également possible par mesure d'un effet catalytique en voltammétrie cyclique lorsque le catalyseur présente un signal électrochimique qui va se déformer en présence de substrat. Naal *et al.* ont utilisé ce principe pour la détection du TNT et du 2,4DNT [107]. La nitroréductase est immobilisée *via* une protéine de liaison au maltose (PLM ou *maltose binding protein* MBP) sur un film de polymère électroactif électropolymérisé en surface d'électrode, le *N*-(3-pyrrol-1-ylpropyl)-4,4'-bipyridine (PPB). Le schéma de la modification est représenté sur la Figure 12. La protéine permet d'immobiliser l'enzyme tout en maintenant son activité et le polymère est utilisé comme médiateur électrochimique. L'enchaînement de réactions, représenté sur la Figure 12, permet de suivre l'effet catalytique en présence de composés nitroaromatiques sur le signal en voltammétrie cyclique du PPB. En effet, lorsqu'il y a du TNT dans le milieu, la nitroréductase réagit et s'oxyde, le PPB, qui avait été réduit électrochimiquement se réoxyde et peut donc de nouveau se réduire à l'électrode. On a donc ainsi une augmentation du signal de réduction du PPB dépendant de la concentration de TNT, ou de 2,4DNT, en solution. En suivant l'intensité de ce signal, les auteurs ont atteint des limites de détection de 2 $\mu\text{mol/L}$ pour les deux molécules.

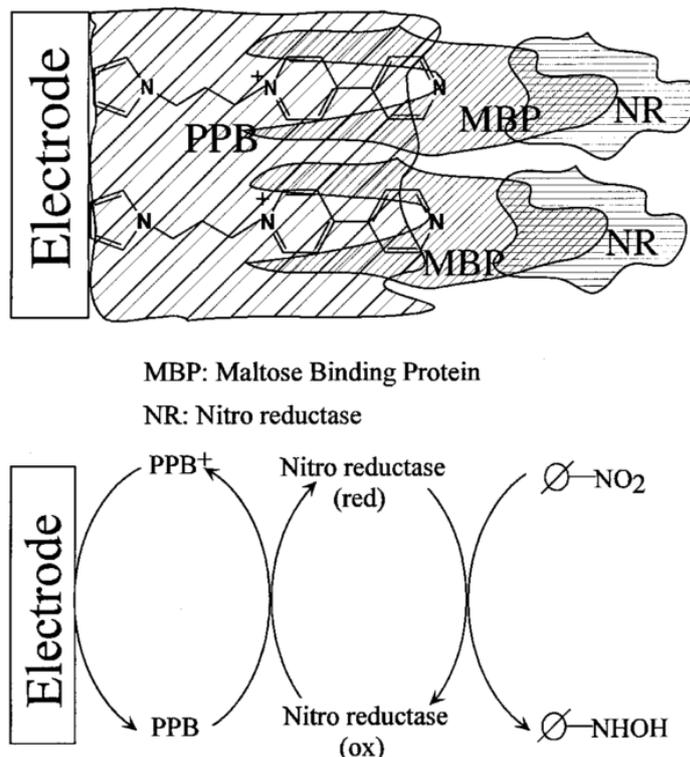


Figure 12 : Représentation de la modification d'électrode du capteur de Naal et al. et schéma de principe de la chaîne de réactions électrochimiques qui a lieu en présence de TNT. Issu de l'article de Naal et al. dans *Analytical Chemistry*, 2002 [107]

Le Tableau 3 résume les principaux résultats analytiques pour les exemples de capteurs électrochimiques, avec modification de surface, développés dans ce chapitre.

Tableau 3 : Exemples de résultats analytiques obtenus pour des capteurs électrochimiques de composés aromatiques nitrés présentant une modification de surface d'électrodes.

	Modification de surface	Electrode	Molécule détectée	Méthode	Gamme de linéarité (nmol/L)	Limite de détection (nmol/L)	Réf
Groupements récepteurs	Silice fonctionnalisée -NH ₂	Carbone vitreux	TNT	SWV	2 à 50	0,5	[82]
	Porphyrine	Graphène / carbone vitreux	TNT 2,4DNT	LV	220 à 1100 270 à 2700	2,2 5,5	[51]
	Récepteur sélectif au DNT	Carbone macroporeux	2,4DNT	SWV	Non donnée	10000	[85]
SAM	Mercapto-1-décanol	Or	TNT 2,4DNT	SWV	530 à 6100 660 à 7600	13 53	[86]
	Dodécane-thiol avec impression moléculaire	Nano-particules d'or /carbone vitreux	TNT	DPV	40 à 3200	13	[87]

Couches de polymère	Polyaniline dopée par un polypeptide	Carbone vitreux	TNT	LV	500 à 10000	100	[94]
	MoS ₂ - poly(acide- <i>m</i> -aminobenzène-sulfonique)	Carbone vitreux	TNT	DPV	0,44 à 880	0,187	[95]
	Canaux micellaires	ITO	TNT 2,6DNT	DPV	44 à 4400 55 à 5500	50 59	[96]
Liquides ioniques	Bromure de 1-(3-aminopropyl)-3-méthylimidazolium	Graphène / carbone vitreux	TNT	LV	130 à 6600	18	[98]
MIP	Acide méthacrylique - EDMA	Pâte de carbone	TNT	SWV	5 à 5000	1,5	[38]
	Aniline - <i>o</i> -phénylènediamine	Fibre de carbone	4,6-dinitro- <i>o</i> -crésol	SWV	800 à 100000	200	[101]
	Nanoparticules d'or - aminothiophénols	Or	TNT	LV	Non donnée	0,2	[103]
Catalyseur	Nitroréductase	Or	Dinitroéthylènebenzène	CA	0,5 à 2,5	0,5	[106]
	Film PPB - protéine de liaison - nitroréductase	Carbone vitreux	TNT 2,4DNT	CV	5000 à 40000 5000 à 60000	2000	[107]

Conclusions

Le développement de capteurs de composés aromatiques nitrés pour des applications environnementales est important pour la surveillance des sites contaminés par ces molécules cancérogènes. Les milieux environnementaux étant complexes et les molécules sous forme de traces, il est nécessaire d'obtenir des capteurs présentant de très basses limites de détection et, de préférence, spécifiques à la ou les molécules ciblées. Les systèmes électrochimiques sont intéressants dans ce but car la réduction d'un groupement nitré implique 4 ou 6 électrons donnant lieu à un signal intense, d'autant plus intense quand le nombre de groupements nitrés est important. Ainsi, les molécules telles que le TNT peuvent donner des signaux issus d'un transfert de 12 ou 18 électrons pour une seule molécule. Le développement de tels capteurs se base sur un choix judicieux de l'électrode, c'est-à-dire du matériau et de sa forme, et des possibilités de modifications de surface afin d'augmenter les performances. Les modifications permettent une augmentation du signal électrochimique soit par préconcentration des espèces en surface avec différents niveaux de sélectivité, soit par ajout d'un intermédiaire comme un catalyseur sélectif à une fonction donnée.

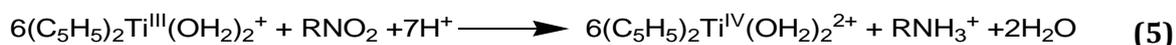
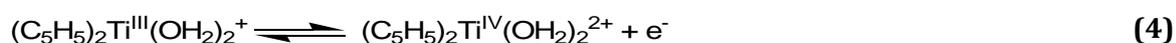
Dans cette étude, plusieurs modifications de surface ont été envisagées : l'utilisation d'un catalyseur de synthèse, non enzymatique, présentant un système réversible et apportant une sélectivité aux polluants aromatiques nitrés et l'utilisation d'un MIP à base d'aniline et d'*o*-phénylènediamine pour aller vers une spécificité moléculaire sur des analogues du TNT.

Chapitre II - Modification d'électrode par le titanocène : développement d'un biocapteur non enzymatique pour la détection de dérivés aromatiques nitrés

Introduction

Afin d'obtenir des capteurs spécifiques aux dérivés nitrés, l'utilisation d'enzymes a parfois été envisagée (voir détails dans le cas de la détection électrochimique des dérivés aromatiques nitrés dans le chapitre I, paragraphe I.2.2). Cependant l'utilisation de catalyseurs biologiques peut présenter parfois certaines limitations : ces molécules sont chères, la variété de substrats est limitée, les conditions d'utilisation sont strictes et les enzymes manquent parfois de stabilité. De plus les limites de détection obtenues sont parfois élevées, notamment par le fait que ces molécules nécessitent souvent des médiateurs donneurs d'électrons. En effet, les enzymes possèdent souvent une structure protéique importante qui ne permet pas un transfert direct de l'électron avec le site actif. Pour que l'enzyme soit dans l'état d'oxydation nécessaire pour la catalyse, un médiateur est nécessaire. Ces étapes intermédiaires peuvent limiter la simplicité et l'efficacité d'un capteur basé sur l'utilisation d'enzymes biologiques. Pour contrer ces inconvénients, plusieurs équipes se sont donc penchées sur la fabrication de biocapteurs non enzymatiques (*enzymeless biosensors* [108] ou *non-enzymatic biosensors* [109]), en utilisant, à la place des enzymes, des catalyseurs de synthèse. Des capteurs électrochimiques de ce genre ont été développés pour la détection et la quantification d'une grande variété de molécules : glucose [109], phénol [110], dopamine [111], peroxyde d'hydrogène [112]...

Dans cette étude, le catalyseur utilisé est le dichlorure de titanocène ((C₅H₅)₂TiCl₂). En milieu aqueux, celui-ci subit spontanément une hydrolyse donnant la forme (C₅H₅)₂Ti^{IV}(OH₂)₂²⁺. Cette dernière molécule peut être réduite pour donner la forme active du catalyseur (équation **(4)**), permettant la réduction des composés aromatiques nitrés en composés aminés par un processus à 6 électrons (équation **(5)**) [113].



Cette réaction entre le titanocène et les dérivés aromatiques nitrés a notamment été utilisée dans notre laboratoire pour l'électrolyse de polluants dans le cadre de processus de dépollution [114, 115], mais, à notre connaissance, cette réaction n'a jamais été utilisée pour le développement d'un biocapteur non enzymatique.

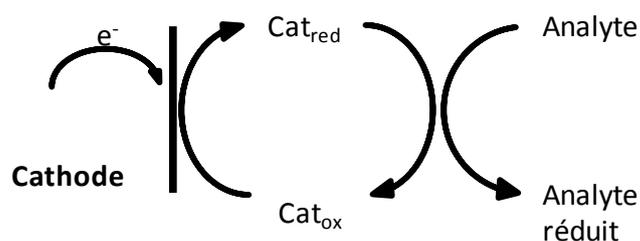


Figure 13 : Réactions ayant lieu à l'électrode lors de la détection d'un analyte par une électrode modifiée par un catalyseur électroactif.

Le principe de fonctionnement de ces capteurs est similaire aux capteurs enzymatiques, il se base sur une détection indirecte des composés. La Figure 13 en présente le principe de fonctionnement. Le catalyseur est initialement sous forme inactive Ti^{IV} , puis lorsque l'on applique le bon potentiel à l'électrode, il va se réduire en Ti^{III} et ainsi pouvoir réagir avec les molécules nitrées, ce qui a pour conséquence sa réoxydation en Ti^{IV} . Le catalyseur va donc pouvoir de nouveau se réduire à l'électrode et réagir avec une nouvelle molécule aromatique nitrée. Lors d'un suivi par voltammétrie cyclique, ces cycles réactionnels ont pour effet d'augmenter le pic de réduction du titanocène, car le Ti^{IV} s'accumule à la surface de l'électrode alors que le Ti^{III} diminue, plus ou moins rapidement en fonction de la cinétique de la réaction de réduction catalytique. La déformation du pic de réduction est donc dépendante de la quantité d'analyte dans la solution électrolytique. Utiliser la catalyse au lieu de la détection directe permet de passer d'une réduction de 4 à 6 électrons avec un potentiel de mesure constant alors que le potentiel de réduction des composés aromatiques nitrés est très dépendant de la nature des groupements (donneurs ou attracteurs) se trouvant sur le noyau benzénique. De plus, le signal du blanc analytique ne correspond plus à une absence de courant de réduction mais au signal électrochimique d'un couple réversible, ce qui permet de limiter l'impact du bruit électrochimique sur la limite de détection.

Dans un premier temps, l'immobilisation du titanocène a été réalisée dans une matrice de Nafion, polymère fluoré conducteur commercial dont l'efficacité a été prouvée pour l'immobilisation de complexes métalliques [116] et qui est régulièrement utilisé dans ce type de capteurs [111, 117]. Ce processus d'immobilisation a déjà été validé avec le titanocène pour les processus d'électrolyse [114, 115]. Après l'optimisation et l'étude du capteur ainsi obtenu, d'autres méthodes d'immobilisation ont été envisagées.

II.1 Immobilisation du titanocène dans un film de Nafion pour la détection de traces de composés nitrés

La première immobilisation du catalyseur envisagée a été l'intégration dans une couche d'un polymère conducteur, le Nafion. La modification d'une électrode de carbone vitreux a été réalisée par un processus de dépôt par goutte (*drop-coating*), c'est-à-dire qu'une solution alcoolique d'un mélange du catalyseur et de Nafion a été déposée en surface de l'électrode. La couche est ensuite obtenue par évaporation à l'air du solvant dans les conditions ambiantes de température et de pression.

Cette modification est évaluée avec pour objectif d'obtenir un capteur de molécules nitrées. Afin de ne pas avoir de problème de dissolution en milieu aqueux, les premiers tests et l'optimisation ont été réalisés avec comme analyte l'acide 4-nitrophénylacétique. Après une étude cinétique de la réaction catalytique, la modification d'électrode a été optimisée en termes de concentrations en Nafion et en catalyseur. Nous nous sommes également intéressés à la nature et à la concentration en sels de fond constituant l'électrolyte dans lequel les analyses et mesures électrochimiques sont effectuées.

II.1.1 Etude de la cinétique entre le titanocène et l'acide 4-nitrophénylacétique

Afin d'évaluer l'efficacité du complexe de titane pour la catalyse de composés aromatiques nitrés, des premières études ont été menées avec le catalyseur en solution. La Figure 14 montre l'évolution du signal du titanocène, en voltammétrie cyclique en solution d'acide sulfurique 0,5 mol/L, seul et en présence d'acide 4-nitrophénylacétique pour différentes vitesses de balayage. Les analyses du composé seul montrent que le complexe présente bien un système réversible $Ti^{IV/III}$ (selon l'équation (4)) à -0,44 V/ECS avec une différence de potentiel pic à pic de 60 mV.

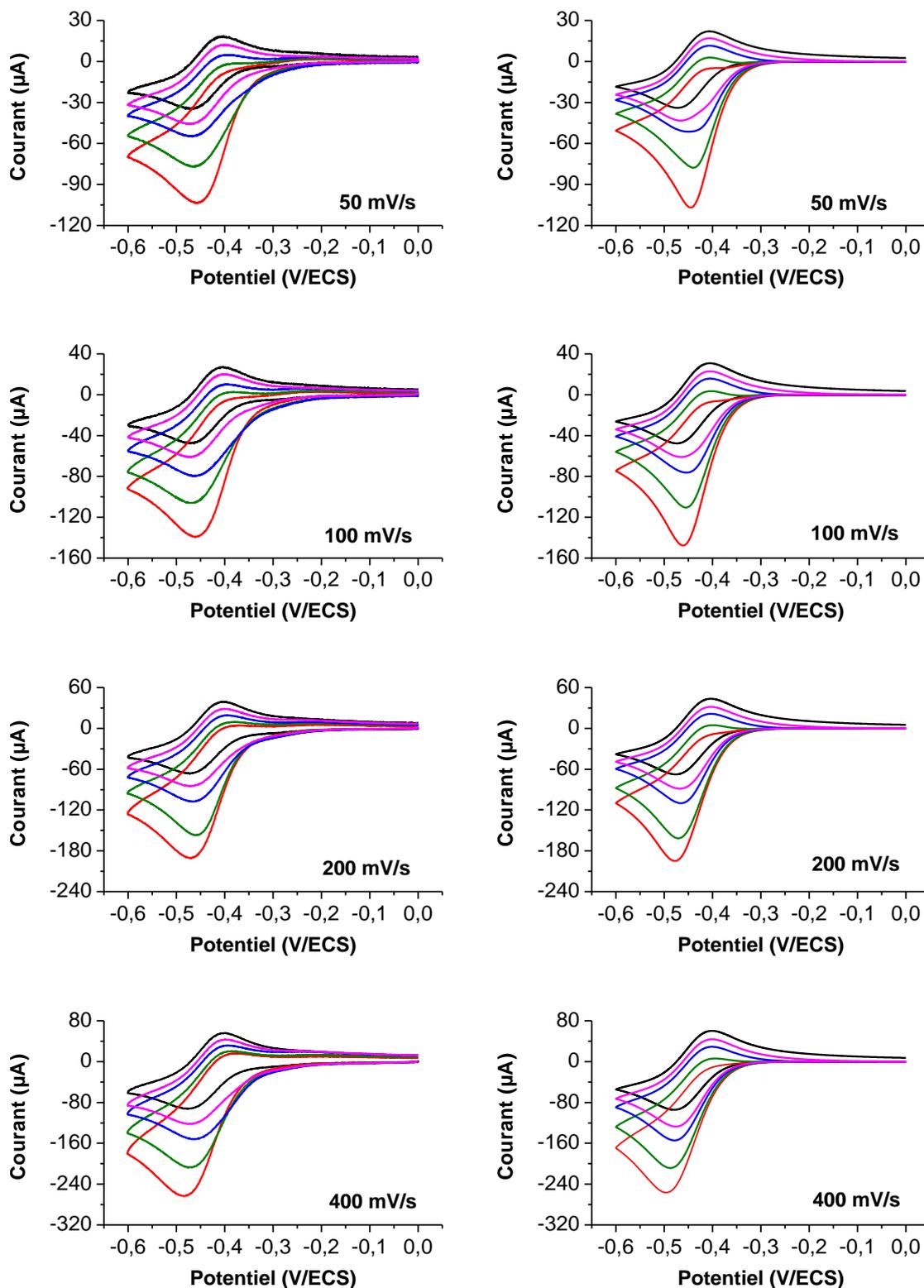


Figure 14 : Voltammétrie cyclique du titanocène (1 g/L) dans des solutions à 0,5 mol/L de H_2SO_4 contenant 0 g/L (—), 0,05 g/L (—), 0,1 g/L (—), 0,2 g/L (—) et 0,3 g/L (—) d'acide 4-nitrophénylacétique : (gauche) résultats expérimentaux sur une électrode de carbone vitreux de diamètre 3 mm et (droite) courbes modélisées en considérant la première étape élémentaire de réduction cinétiquement limitante dans un modèle en sphère externe avec $k_s = 0,016$ cm/s et $k_1 = 1,9 \cdot 10^4$ mol⁻¹.L.s⁻¹. La ligne de base a été soustraite.

A partir de l'étude des signaux obtenus en absence de dérivés nitrés, la Figure 15 montre que l'intensité de courant du pic de réduction varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui traduit bien un processus diffusionnel.

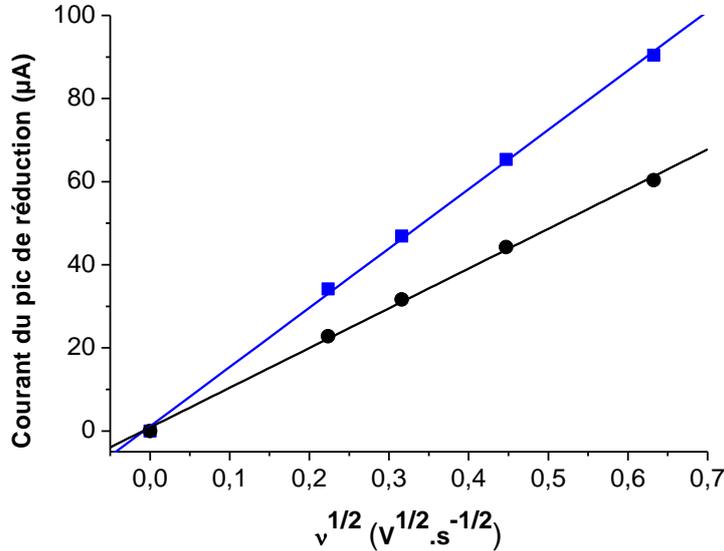


Figure 15 : Variation de l'intensité de courant du pic de réduction du complexe de titanocène obtenu en voltammétrie cyclique avec la racine carrée de la vitesse de balayage pour le complexe en solution (1 g/L) dans H₂SO₄ 0,5 mol/L (courbe bleue) et avec une électrode modifiée par une couche Nafion-titanocène (courbe noire) (20 µL, [Nafion] = 2,5% et [(C₅H₅)₂TiCl₂] = 1 g/L).

A partir de la pente de la courbe de régression linéaire, un coefficient de diffusion de 3,4.10⁻⁶ cm²/s a été calculé en se basant sur l'équation de Randles-Sevcik (équation **(6)**).

$$i_p = 0,4463 nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Avec :

- i_p l'intensité au maximum du pic (A)
- n le nombre d'électrons échangés
- F la constante de Faraday (C/mol)
- A la surface de l'électrode (cm²)
- C la concentration (mol/cm³)
- D le coefficient de diffusion (cm²/s)
- v la vitesse de balayage (V/s)
- R la constante des gaz parfaits (J.K⁻¹.mol⁻¹)
- T la température (K)

Lorsque le titanocène est immobilisé dans un film de Nafion, un comportement linéaire est également observé, ce qui montre que, dans le film, les molécules subissent aussi une diffusion selon les lois de Fick. La concentration de complexe de titane dans le film de Nafion, dont les

données sont sur la Figure 15, est estimée à 0,14 mol/L. Cette valeur est calculée à partir de la quantité de complexe déposée (20 µL d'une solution à 1 g/L en titanocène) et le volume de film de Nafion (cylindre de 6 mm de diamètre et d'épaisseur 20 µm, mesurée au microscope optique). A partir de l'équation de Randles-Sevcik et de la pente de la Figure 15, un coefficient de diffusion apparent de $1,8 \cdot 10^{-9}$ cm²/s a été calculé dans le film de Nafion (20 µL de solution à 2,5%). La valeur basse du transfert de masse du titanocène dans le film comparée à la valeur en solution est cohérente avec ce que l'on peut trouver dans la littérature et peut être due à l'existence d'interactions entre la molécule et le polymère [118-120].

A partir des courbes représentées sur la Figure 14, une constante de vitesse apparente pour la réaction entre le catalyseur et le composé nitré (k_1) en solution homogène a pu être estimée grâce à une simulation numérique des voltammogrammes. Un mécanisme de sphère externe, schématisé sur la Figure 16, a été considéré. Ce mécanisme inclus une étape de transfert monoélectronique entre le catalyseur de titane et le substrat nitré. En supposant que le système suit la loi de Butler-Volmer et en se basant sur la différence de potentiel et l'intensité de courant du pic de réduction obtenus en voltammétrie cyclique pour adapter le modèle [53], la modélisation a permis d'évaluer la constante de vitesse standard k_s du transfert électronique pour le couple Ti^{IV}/Ti^{III} à 0,016 cm/s. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles reportées pour d'autres catalyseurs redox [120, 121]. Néanmoins elle souligne une cinétique plus lente que pour d'autres catalyseurs connus tel que le système ferrocène/ferrocénium dont la constante a été estimée à 1 cm/s dans des milieux organiques [122].

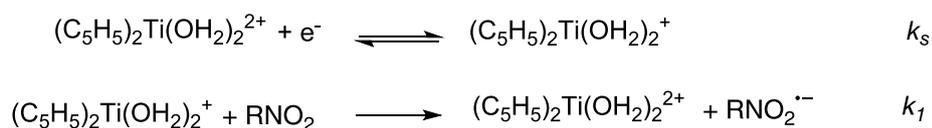


Figure 16 : Mécanisme par sphère externe, et constantes de vitesse associées, considéré pour la réduction catalytique de l'acide 4-nitrophénylacétique par le titanocène dans la simulation des voltammogrammes.

Pour comparaison, la constante de vitesse standard k_s du transfert électronique du couple Ti^{IV}/Ti^{III} a également été estimée lorsque le titanocène est immobilisé dans le film de Nafion. Une valeur beaucoup plus faible, de $2,35 \cdot 10^{-4}$ cm/s, a été trouvée ce qui semble bien indiquer l'existence d'interactions entre les sites électroactifs dans le film de Nafion [120].

La première étape de réduction du mécanisme en sphère externe envisagé (Figure 16) a été considérée comme l'étape cinétiquement limitante, car le radical anion est facilement protoné en milieu acide pour donner le radical neutre qui est généralement plus facile à réduire que le groupement nitré du départ [123]. Les étapes suivantes qui mènent à la formation du

dérivé aminé, par un processus total de réduction à 6 électrons, sont donc considérées comme cinétiquement rapides. En tenant compte de ces hypothèses, des voltammogrammes du titanocène en présence du dérivé nitré ont pu être simulés. La Figure 14 met en parallèle les courbes expérimentales et simulées. Une bonne corrélation a pu être obtenue lorsque la constante de vitesse apparente de réaction k_1 est prise à $1,9.10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les constantes de vitesses apparentes estimées pour une nitroréductase immobilisée (de $1,3.10^4$ à $7,3.10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ selon le substrat nitré) [107]. Ce résultat souligne l'activité catalytique importante du complexe de titane envers la réduction des composés aromatiques nitrés.

La constante de vitesse apparente de réaction obtenue par simulation a été comparée à la valeur théorique maximale de la constante de vitesse pour le complexe titanocène estimée à partir de la constante d'équilibre de la réaction de réduction du groupement NO_2 . Cette valeur a été obtenue en se basant sur l'équation (7) et en considérant k_1' comme la constante limite de diffusion k_{diff} [124] :

$$\log K = \log \frac{k_1}{k_1'} = \frac{n}{0,059} (E^{\circ}_{\text{NO}_2/\text{NO}_2^-} - E^{\circ}_{\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}}) \quad (7)$$

Avec $n = 1$, le nombre d'électrons dans l'étape considérée, $k_1' = k_{diff} = 2.10^{10} \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$ en milieu aqueux [125], $E^{\circ}_{\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}} = -0,192 \text{ V/ESH}$, c'est-à-dire le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ obtenu en voltammétrie cyclique en considérant un coefficient de diffusion identique pour les complexes Ti^{IV} et Ti^{III} et $E^{\circ}_{\text{NO}_2/\text{NO}_2^-} = -0,46 \text{ V/ESH}$ estimé en se basant sur la valeur donnée dans la littérature pour le 4-nitrotoluène [126] corrigée par le décalage de potentiel observé entre le 4-nitrotoluène et l'acide 4-nitrophénylacétique en voltammétrie cyclique. La valeur de k_1 maximale théorique est alors calculée à $5,8.10^5 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$, soit une valeur 30 fois supérieure à la valeur de la constante apparente obtenue expérimentalement. Les deux valeurs restent assez proches en termes de constantes de vitesse. De plus, le mécanisme de la réduction des composés nitroaromatiques catalysée par le titanocène est connu pour ne pas passer par l'intermédiaire hydroxylamine (réduction directe à l'amine) [113, 127]. Ces deux facteurs mènent à penser que le mécanisme de réduction suit en réalité un mécanisme de transfert d'électrons par sphère interne. Une estimation plus juste de la constante de vitesse pourrait donc être obtenue par une simulation basée sur un mécanisme en sphère interne. Cette simulation étant très complexe et étant donné que la constante obtenue est inférieure à la constante maximale théorique, les approximations faites pour donner une valeur approchée de la constante de vitesse apparente paraissent raisonnables.

Bien que l'intensité de courant correspondant à la réduction directe (estimée et extrapolée à partir du voltammogramme de la Figure 17) soit du même ordre de grandeur que l'intensité de courant mesurée en présence de titanocène, elle n'est pas observée sur la Figure 14. La réduction directe n'a donc pas été considérée dans la simulation.

Une fois dans le film de Nafion, le potentiel du système électrochimique réversible $Ti^{IV/III}$ est décalé vers les valeurs négatives de 0,09 V pour atteindre -0,53 V/ECS (soit -0,63 V par rapport au potentiel du 1,1'-ferrocènediméthanol). La réduction de l'acide 4-nitrophénylacétique, observée sur une électrode recouverte d'un film de Nafion sans catalyseur, est également décalée de 0,11 V par rapport au potentiel sur électrode nue (Figure 17). La modélisation de la cinétique dans le Nafion n'a pas pu être réalisée à cause du nombre de paramètres manquant (constante de diffusion et concentrations réelles des molécules nitrées dans la couche de Nafion après immersion). Le décalage de potentiel étant similaire sur les deux molécules, on peut cependant penser que la constante de vitesse apparente est également élevée dans le Nafion.

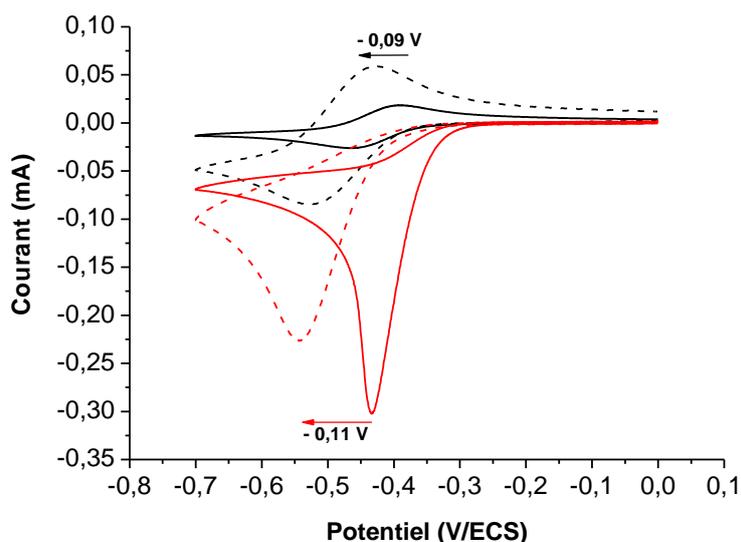


Figure 17 : Voltammétrie cyclique à 100 mV/s dans H_2SO_4 0,05 mol/L du complexe de titane et de l'acide 4-nitrophénylacétique, tous deux à 0,5 g/L, sur électrode de carbone vitreux de diamètre 3 mm (ligne continue) et sur électrode modifiée par une couche de Nafion (18 μ L à $[Nafion] = 1,25\%$) (ligne discontinue).

II.1.2 Impact de la concentration en Nafion

Un des paramètres impactant le signal électrochimique de l'électrode modifiée est le choix de la concentration en Nafion dans la solution utilisée pour modifier l'électrode. Le Nafion est

vendu sous forme d'une solution à 5% dans un mélange d'alcools aliphatiques. La solution de modification est obtenue en diluant cette solution mère avec la solution de titanocène dans de l'éthanol. L'impact de la concentration en Nafion a été étudié avec une concentration de titanocène de 0,05 g/L dans les 18 μL déposés en surface de l'électrode. Après une nuit de séchage, l'électrode modifiée est analysée par voltammétrie cyclique. Quelles que soient les conditions de modification, le signal électrochimique du titanocène présente une déformation lors des premiers cycles : plusieurs cycles sont nécessaires pour obtenir un système réversible bien défini, comme cela peut se voir sur la Figure 18. Une étape de conditionnement de l'électrode par plusieurs cycles en voltammétrie doit donc être introduite avant son utilisation. Ce comportement a déjà été observé pour d'autres modifications d'électrode par des films Nafion/titanocène [114]. Il est probablement lié à l'amélioration progressive de la conductivité ionique à l'intérieure de la couche du polymère au cours du cyclage.

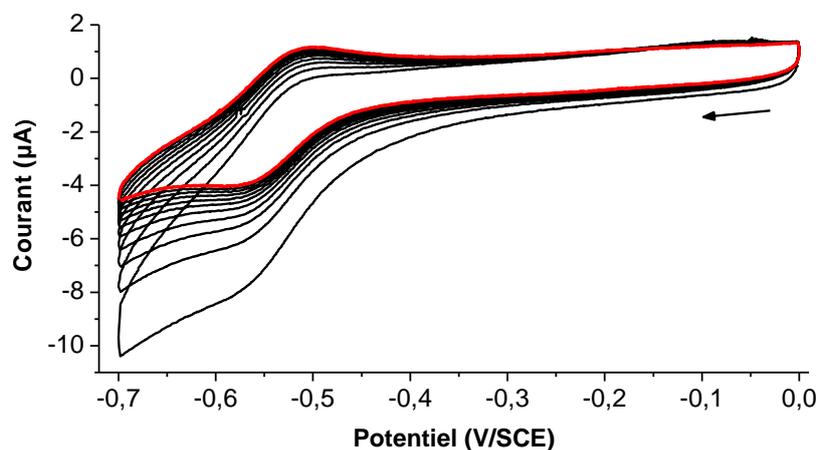


Figure 18 : Exemple de voltammogrammes obtenus dans H_2SO_4 0,05 mol/L après immersion d'une électrode de carbone vitreux nouvellement modifiée par 18 μL d'une solution de [Nafion] = 2,5% et $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]$ = 0,05 g/L. Vitesse de balaye 100 mV/s pendant 11 cycles.

Trois concentrations de Nafion ont été comparées (1,25%, 2,5% et 3,25%) et l'impact sur ce conditionnement a été observé en comparant le rapport entre l'intensité de courant du pic de réduction à un cycle donné et celle obtenue après stabilisation du signal (Figure 19). La déformation du signal électrochimique est plus prononcée pour la plus grande concentration de Nafion, pour laquelle le conditionnement est plus lent (Figure 19, premier cyclage). La Figure 19, montre également que, pour une concentration en Nafion initiale de 3,75%, lorsqu'un nouveau cyclage est lancé après avoir laissé l'électrode 5 min dans l'électrolyte, il est nécessaire de refaire 10 cycles pour récupérer un signal réversible bien défini, alors que seulement 3 cycles sont nécessaires pour des concentrations de 2,5% et 1,25%.

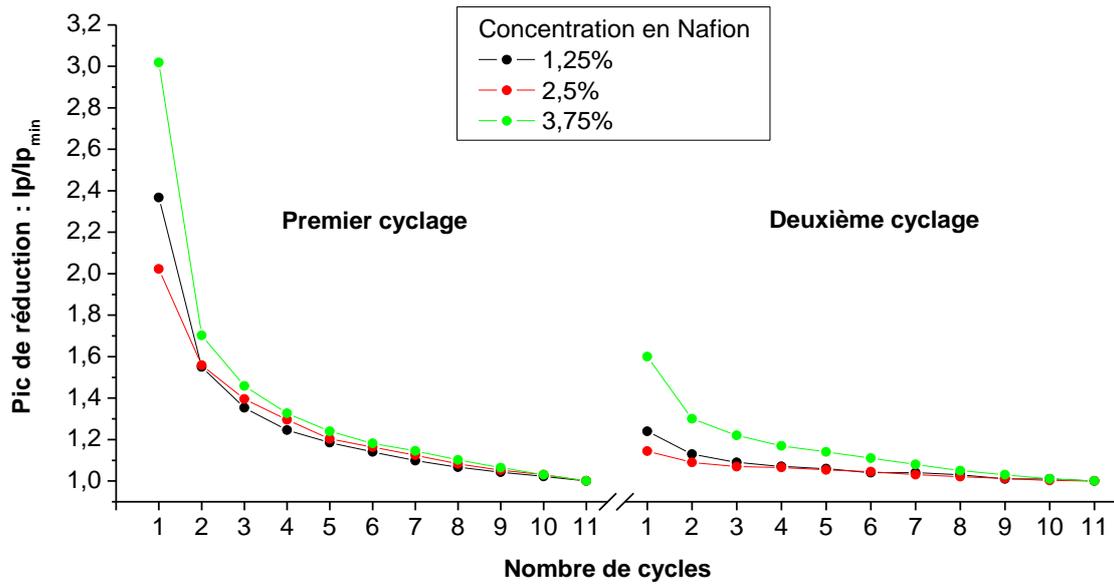


Figure 19 : Intensité de courant du pic de réduction du signal du titanocène (I_p) normalisé par le signal après stabilisation ($I_{p_{min}}$) en fonction du nombre de cycles en voltammétrie cyclique à 100 mV/s dans H_2SO_4 0,05 mol/L pour des électrodes modifiées par une solution $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 0,05$ g/L et $[Nafion] = 1,25\%$, 2,5% et 3,75%. Etudes effectuées sur électrodes nouvellement modifiées (premier cyclage) et, sur les mêmes électrodes modifiées, après être restées 5 min dans l'électrolyte (deuxième cyclage).

Cette étude montre qu'une concentration de Nafion de moins de 2,5% est plus appropriée. Lors des études d'optimisation du protocole de modification, plusieurs essais ont été réalisés avec les deux concentrations de Nafion 1,25% et 2,5%. Visuellement, moins de fissures ont été observées dans le film de Nafion avec une concentration de 1,25% qui a donc été choisie pour l'optimisation finale. Une étape de préconditionnement d'au moins 10 cycles est introduite avant toute utilisation d'une électrode nouvellement modifiée ou lorsque l'électrode a été laissée longtemps à sécher à l'air. De plus, lors de l'utilisation d'une électrode modifiée en voltammétrie cyclique, la première mesure effectuée dans une nouvelle solution d'analyte ne sera pas considérée afin d'éviter une erreur due aux phénomènes de déformation du signal observés sur la Figure 19 sur les tous premiers cycles du deuxième cyclage.

II.1.3 Influence de l'électrolyte de mesure sur la stabilité

Lors des premiers essais, les électrodes modifiées avaient été analysées dans un électrolyte acide sulfurique à 0,5 mol/L. La Figure 20 montre l'évolution du signal du titanocène obtenu lorsque l'électrode est laissée dans cet électrolyte : une perte rapide du signal est observée.

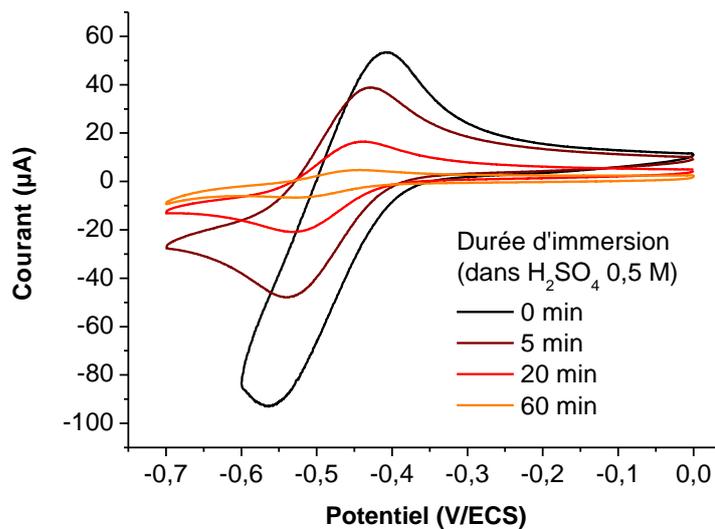


Figure 20 : Evolution du signal de l'électrode modifiée par $(C_5H_5)_2Ti^{IV}(OH_2)_{2^{2+}}$ en fonction des durées d'immersion dans H_2SO_4 0,5 mol/L, 10^{ème} cycle d'une mesure en voltammétrie cyclique à 100 mV/s. Solution de modification : 20 µL, [Nafion] = 1,7% et $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$ = 1,3 g/L.

Au cours de l'optimisation de la modification, plusieurs électrolytes alternatifs ont donc été considérés, toujours avec un pH acide car le catalyseur $(C_5H_5)_2Ti^{IV}(OH_2)_{2^{2+}}$ est connu pour n'être stable en milieu aqueux que pour des pH inférieurs à 4, le titane perdant un des deux groupements cyclopentadiényles à pH neutre [128]. En tampon phosphate 0,5 mol/L (pH 2) le signal réversible du catalyseur n'est pas observé. Des électrolytes à base d'acide sulfurique ont donc été étudiés, à différentes concentrations, avec ou sans ajout de sels supplémentaires pour assurer une bonne conductivité. La stabilité du signal électrochimique lors des différents essais est représentée sur la Figure 21 à l'aide du rapport du signal après une immersion de 60 minutes dans l'électrolyte sur le signal après stabilisation initiale.

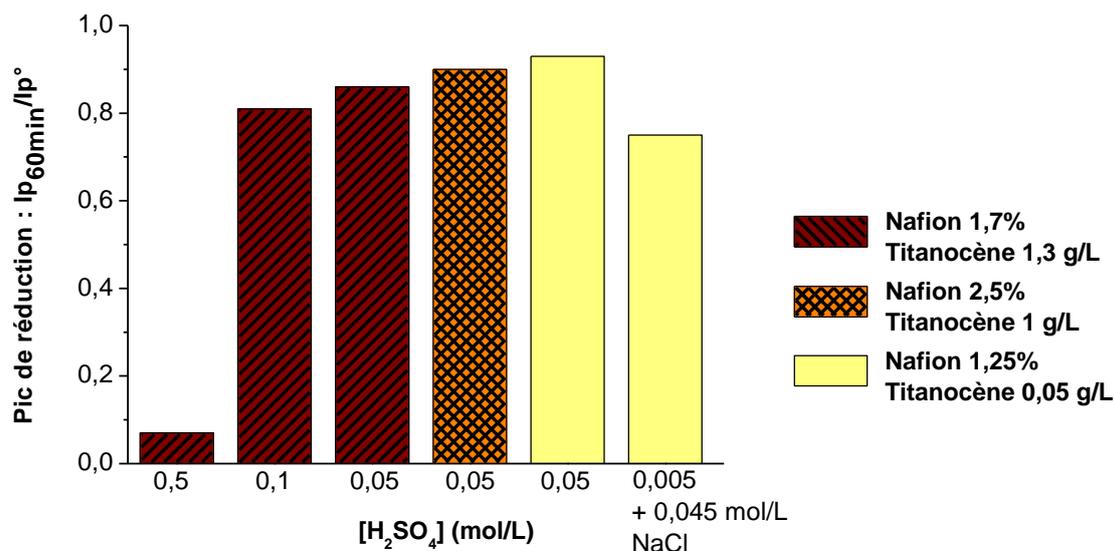


Figure 21 : Comparaisons des différentes stabilités obtenues en électrolyte H₂SO₄ données par l'intensité de courant du pic de réduction mesurée en voltammétrie cyclique à 100 mV/s après 60 min d'immersion (Ip_{60min}) et normalisée par la valeur initiale (Ip⁰). Etude réalisée sur différentes électrodes modifiées par une solution Nafion-titanocène.

Diminuer la concentration d'acide sulfurique en dessous de 0,1 mol/L a permis d'obtenir des stabilités sur une heure de plus de 80%. Pour une concentration en H₂SO₄ de 0,05 mol/L, une bonne stabilité (entre 85 et 92%) est obtenue quelque soit les concentrations testées en Nafion et titanocène dans la couche de modification. Pour des mêmes conditions de modification d'électrode (Nafion 1,7% et titanocène 1,3 g/L), diminuer la concentration en H₂SO₄ de 0,5 à 0,05 mol/L a permis d'augmenter la stabilité de 7 à 86%. La possibilité de diminuer d'avantage la concentration en acide sulfurique a été envisagée en ajoutant du chlorure de sodium pour assurer une bonne conductivité. Pour des conditions de modification d'électrode similaires (Nafion 1,25% et titanocène 0,05 g/L), une stabilité de 75% est observée pour ce dernier électrolyte contre 93% dans H₂SO₄ 0,05 mol/L. Cette diminution de la stabilité peut être due à la forte concentration d'ions Na⁺ dans la solution qui favorise les échanges cationiques entre l'électrolyte et le film de Nafion et ainsi la perte du titanocène vers la solution. L'électrolyte choisi pour la suite de ce travail a donc été H₂SO₄ à 0,05 mol/L.

II.1.4 Choix de la concentration en titanocène

La sensibilité de ce biocapteur non-enzymatique est directement liée à son activité catalytique envers la réduction des composés aromatiques nitrés. Comme démontré précédemment, la constante de vitesse standard de transfert de charge k_s est élevée, ce qui permet d'obtenir un signal électrochimique important lors de la réaction catalytique. L'impact de l'intensité du signal de titanocène initial, soit le signal du blanc analytique, sur l'efficacité du capteur a également été évalué en faisant varier la concentration en titanocène dans la couche de modification. En effet, si une forte concentration en titanocène permet d'obtenir un signal électrochimique important du couple $Ti^{IV/III}$, la détection électrochimique des composés nitrés est basée sur l'amplification du signal de réduction qui est liée à la transformation du Ti^{IV} en Ti^{III} pendant la réaction catalytique, amplification qui n'est pas proportionnelle au signal initial du couple. Une baisse de la concentration en catalyseur a donc été envisagée pour pouvoir observer une augmentation du pic de réduction pour de faibles concentrations en dérivé nitré, afin d'atteindre des limites de détection plus faibles.

La Figure 22 montre la comparaison des signaux électrochimiques obtenus pour différentes concentrations en titanocène (avec [Nafion]=2,5% et 1,25%) lors de la mesure d'une même solution de dérivé aromatique nitré à 0,01 g/L.

Afin de pouvoir quantifier la déformation et l'évolution lors du changement de concentration en titanocène, le rapport de l'intensité de courant du pic de réduction de $(C_5H_5)_2Ti^{IV}(OH_2)_2^{2+}$ en présence de dérivé nitré sur l'intensité de courant dans l'électrolyte seul (blanc analytique) est mesuré. La Figure 23 représente les valeurs obtenues dans les cas représentés sur la Figure 22.

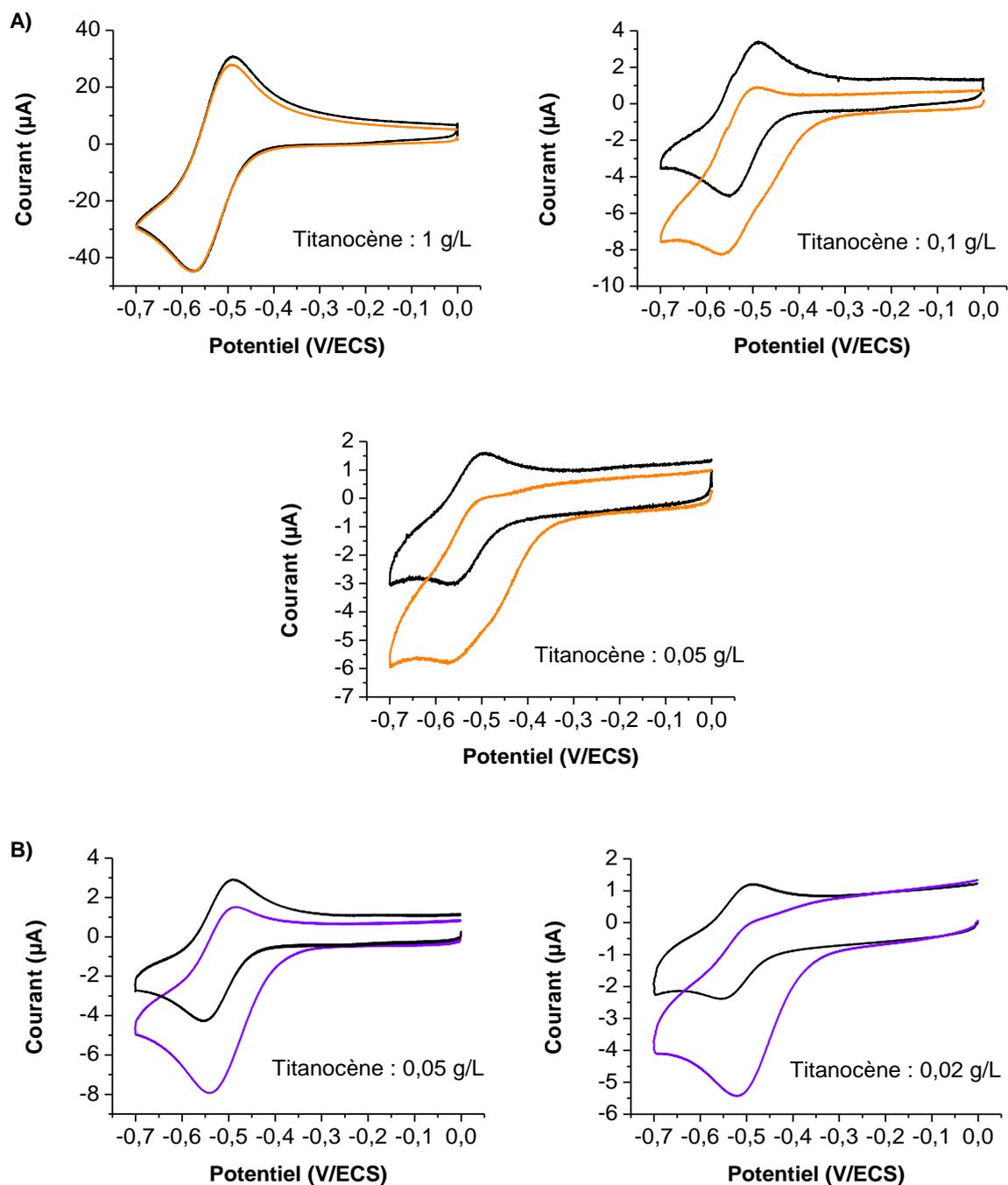


Figure 22 : Comparaison du signal en voltammétrie cyclique à 100 mV/s dans H_2SO_4 0,05 mol/L (ligne noire) et en présence d'une solution d'acide 4-nitrophénylacétique à 0,01 g/L dans H_2SO_4 0,05 mol/L (ligne colorée) pour différentes concentrations en titanocène dans les 18 µL de solution de modification avec une concentration en Nafion de 2,5% (A) et 1,25% (B).

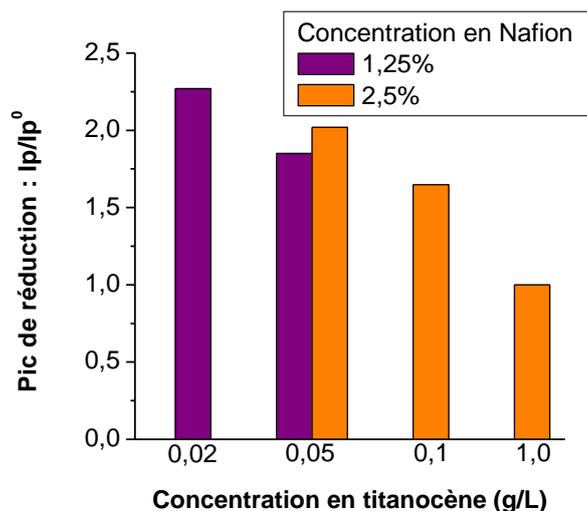


Figure 23 : Variation avec la concentration en titanocène de la solution de modification, de l'intensité de courant du pic de réduction, obtenu en voltammétrie cyclique à 100 mV/s en solution d'acide 4-nitrophénylacétique à 0,01 g/L dans H_2SO_4 0,05 mol/L (I_p) normalisée par l'intensité de courant du pic dans l'électrolyte pur (I_{p^0}).

Aucun effet catalytique n'est observé lors de la mesure d'une solution à 0,01 g/L d'acide 4-nitrophénylacétique par une électrode modifiée avec une solution à 1 g/L de catalyseur (Nafion 2,5%). Une diminution d'un facteur 10 de cette concentration permet cependant d'observer une augmentation significative de l'intensité de courant du pic de réduction, comparée à l'intensité de courant initiale, augmentation qui est encore améliorée pour une modification à 0,05 g/L. L'étude menée avec la concentration optimisée en Nafion, 1,25%, a permis d'obtenir le meilleur rapport I_p/I_{p^0} pour une concentration de 0,02 g/L en titanocène, tout en gardant une résolution suffisante du signal initial du catalyseur. Cette concentration a donc été conservée pour le protocole de modification final.

II.2 Evaluation du capteur Nafion-titanocène

La modification d'une électrode de carbone vitreux (diamètre de carbone 3 mm, diamètre total 6 mm) par dépôt d'une goutte de solution éthanoïque de catalyseur $(C_5H_5)_2Ti^{IV}(OH_2)_2^{2+}$ et de polymère conducteur Nafion a donc été optimisée avec les paramètres suivants : dépôt de 18 μ L d'une solution contenant du titanocène à 0,02 g/L et du Nafion à 1,25%. Après une nuit de séchage, le signal de l'électrode est stabilisé dans un électrolyte H_2SO_4 0,05 mol/L et l'électrode

peut ensuite être utilisée pour l'analyse de solutions de dérivés aromatiques nitrés, dans le même électrolyte, par suivi de l'effet catalytique.

II.2.1 Courbe d'étalonnage et limite de détection pour l'acide 4-nitrophénylacétique

La dépendance du signal donné par une électrode, modifiée dans les conditions décrites ci-dessus, en fonction de différentes concentrations d'acide 4-nitrophénylacétique a été estimée par voltammétrie cyclique. Un exemple des voltammogrammes obtenus et la droite d'étalonnage qui en résulte sont représentés sur la Figure 24.

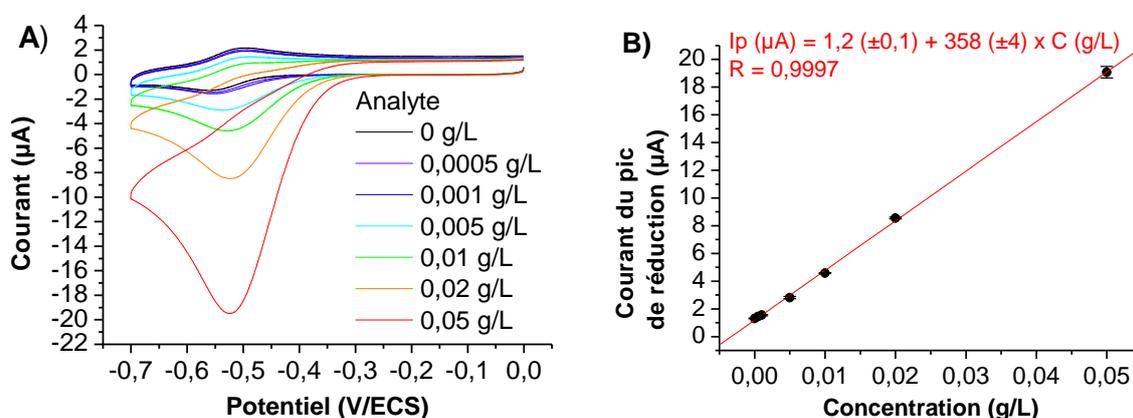


Figure 24 : Evolution du signal du catalyseur en présence de différentes concentrations d'acide 4-nitrophénylacétique, dans H_2SO_4 0,05 mol/L, sur une électrode modifiée (18 µL, [Nafion] = 1,25% et $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 0,02$ g/L). (A) Signaux obtenus en voltammétrie cyclique à 100 mV/s. (B) Courbe d'étalonnage obtenue et régression linéaire correspondante : moyenne de l'intensité de courant du pic de réduction sur 3 mesures.

Une réponse linéaire est obtenue sur toute la gamme de concentration testée, de 0,5 à 50 mg/L avec un coefficient de régression linéaire de 0,9997. A partir de l'équation de la droite (donnée sur la Figure 24), la limite de détection, concentration la plus basse considérée visible par un capteur, peut être calculée comme la concentration à partir de laquelle la différence entre le signal théorique, soit l'intensité de courant du pic de réduction, St et le signal du blanc analytique Sb est supérieure à trois fois la variation du blanc σ (calculée ici sur 3 mesures) : $St - Sb \geq 3\sigma$ [129].

Pour un signal $St + 3\sigma = 1,389$, on trouve une limite de détection de 0,55 mg/L, soit 3,0 µmol/L. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les limites de détection obtenues

sur des biocapteurs enzymatiques pour la détection de composés aromatiques nitrés. Sur un capteur de TNT à base de nitroréductase, l'équipe de Naal a par exemple obtenu une limite de détection de 2 $\mu\text{mol/L}$ [107].

La limite de quantification, concentration à partir de laquelle un capteur peut donner une valeur fiable de la concentration dans un échantillon, peut être estimée de manière similaire avec cette fois $\text{St-Sb} \geq 10 \sigma$ [129]. Elle est ici de 1,1 mg/L, soit 6,1 $\mu\text{mol/L}$.

Cette courbe d'étalonnage a été réalisée sur 4 électrodes modifiées différentes et la courbe moyenne obtenue, représentée sur la Figure 25, présente toujours une très bonne linéarité avec un coefficient de régression linéaire de 0,9994.

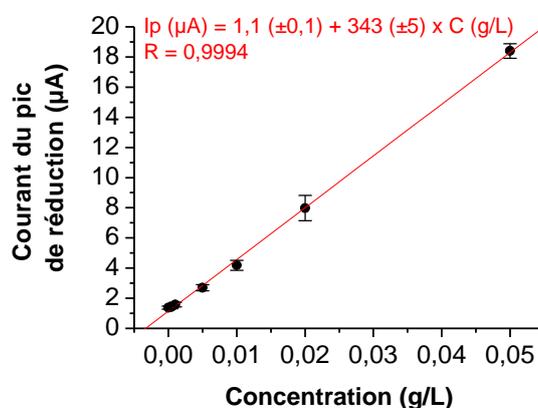


Figure 25 : Courbe d'étalonnage moyenne obtenue sur 4 électrodes modifiées différentes (18 μL , [Nafion] = 1,25% et $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2] = 0,02 \text{ g/L}$), 3 mesures par électrode : intensité de courant du pic de réduction du titanocène en présence de différentes concentrations d'acide 4-nitrophénylacétique dans H_2SO_4 0,05 mol/L.

II.2.2 Stabilité et reproductibilité de la modification de surface

Les études concernant le choix de l'électrolyte (Paragraphe II.1.2) avaient montré que, même pour le meilleur électrolyte, il restait une faible perte de signal lorsque l'électrode modifiée était laissée une heure dans l'électrolyte. La perte était de 7% dans le meilleur des cas. Une étude plus systématique de la stabilité de la modification a donc été menée dans les conditions finales. Pour cela, une électrode modifiée dans les conditions optimisées, a été placée dans un électrolyte H_2SO_4 0,05 mol/L, et, après stabilisation du signal, des analyses en voltammétrie cyclique ont été réalisées : 2 mesures de 3 cycles toutes les 5 minutes. Des essais ont été effectués en sortant l'électrode entre chaque mesure (en rinçant avec une solution acide) ou en laissant l'électrode dans l'électrolyte. La Figure 26 montre la comparaison entre les deux méthodes réalisées l'une à la suite de l'autre sur une même électrode modifiée dans les

conditions optimisées. Les résultats sont normalisés par la première mesure. Aucune différence n'est réellement notable entre les deux essais montrant que la perte est surtout due à la mesure électrochimique plutôt qu'au temps d'immersion dans l'électrolyte.

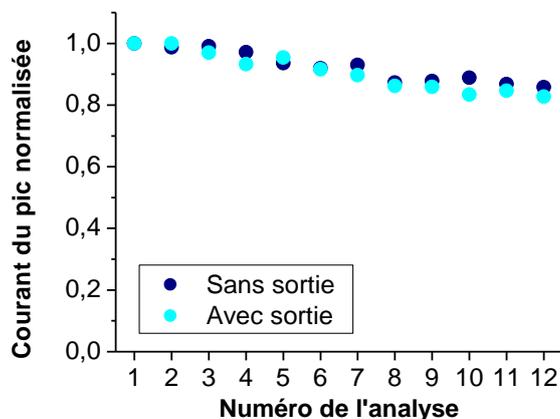


Figure 26 : Evolution du pic d'oxydation du signal d'une électrode modifiée ($18 \mu\text{L}$, $[\text{Nafion}] = 1,25\%$ et $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2] = 0,02 \text{ g/L}$) lors de la répétition toutes les 5 minutes des mesures dans H_2SO_4 $0,05 \text{ mol/L}$ (2 voltammétries cycliques de 3 cycles à 100 mV/s), en laissant l'électrode en solution ou en la sortant entre chaque mesure. Normalisation par la première valeur.

Des essais de stabilité ont été réalisés sur neuf électrodes différentes, le signal moyen est représenté sur la Figure 27-A. En moyenne, le signal électrochimique, représenté par l'intensité de courant du pic d'oxydation, décroît progressivement pour atteindre 80% de la valeur initiale après 12 analyses, soit une heure de mesures.

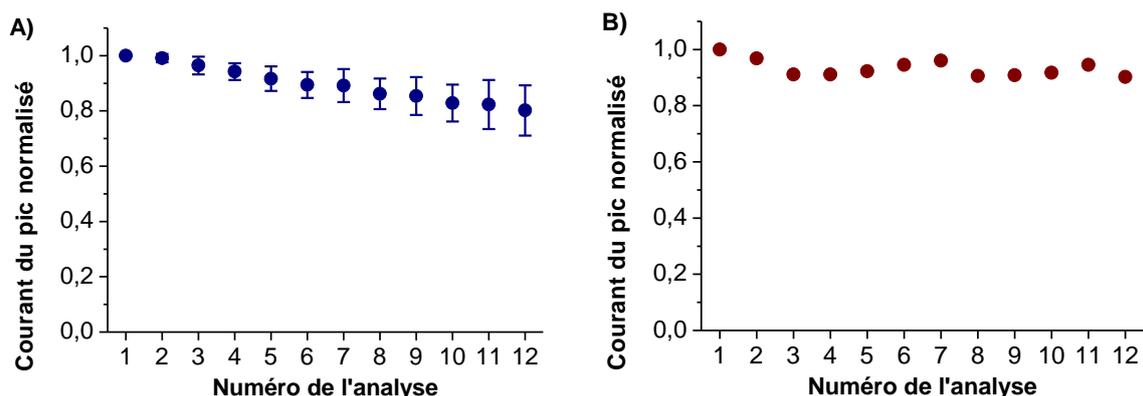


Figure 27 : Evolution du signal du titanocène d'électrodes modifiées ($18 \mu\text{L}$, $[\text{Nafion}] = 1,25\%$ et $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2] = 0,02 \text{ g/L}$) lors de la répétition de mesures (2 voltammétries cycliques de 3 cycles à 100 mV/s) toutes les 5 minutes : (A) intensité de courant du pic de réduction mesurée dans H_2SO_4 $0,05 \text{ mol/L}$ normalisée par la première valeur, moyenne et écart type mesurés sur 9 électrodes modifiées ; (B) intensité de courant du pic d'oxydation mesurée dans une solution à $0,01 \text{ g/L}$ d'acide 4-nitrophénylacétique dans H_2SO_4 $0,05 \text{ mol/L}$ normalisée par la première valeur.

Un essai a également été réalisé en laissant l'électrode dans une solution d'acide 4-nitrophénylacétique à 0,01 g/L (Figure 27-B). Cet essai a montré que la perte était moins importante dans ces conditions, l'électrode peut donc être utilisée plusieurs fois pour l'analyse de composés nitrés. En effet la Figure 28 montre la similitude entre le signal en voltammétrie cyclique du catalyseur avant et après l'établissement d'une courbe d'étalonnage, ce qui confirme que l'électrode peut être utilisée pour une série d'analyses.

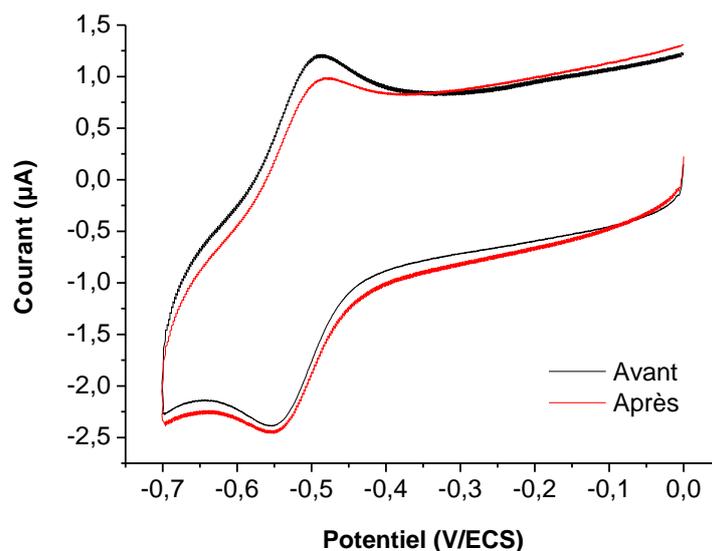


Figure 28 : Evolution du signal d'une électrode modifiée ($18 \mu\text{L}$, $[\text{Nafion}] = 1,25\%$ et $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2] = 0,02 \text{ g/L}$) en voltammétrie cyclique (100 mV/s) dans H_2SO_4 $0,05 \text{ mol/L}$ mesuré avant et après l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

Par ailleurs, la reproductibilité de la modification dans les conditions optimisées a été étudiée en répétant la modification sur 3 électrodes de carbone vitreux identiques. Les électrodes sont lavées et modifiées 9 ou 10 fois chacune avec le même protocole ($[\text{Nafion}] = 1,25\%$ et $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2] = 0,02 \text{ g/L}$). Après stabilisation, le signal du catalyseur est obtenu par la mesure du pic de réduction. Seulement une des 29 modifications a été écartée car elle présentait un résultat significativement différent des autres. Le signal moyen et l'écart type sont représentés sur la Figure 29 pour chaque électrode ainsi qu'en réunissant toutes les mesures.

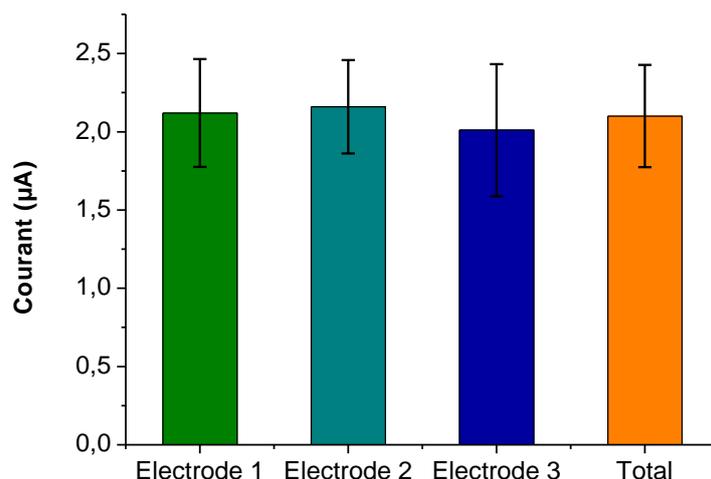


Figure 29 : Valeur moyenne et écart type de l'intensité de courant du pic de réduction du $(C_5H_5)_2Ti^{IV}(OH_2)_2^{2+}$, en voltammétrie cyclique à 100 mV/s dans H_2SO_4 0,05 mol/L après stabilisation, pour 28 modifications différentes ($18 \mu L$, $[Nafion] = 1,25\%$ et $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 0,02 g/L$) réalisées sur 3 électrodes différentes (10 sur l'électrode 1 et 9 sur l'électrode 2 et 3). Données pour chaque électrode et sur le total des 28 essais.

Les écarts types obtenus varient de 14 à 21% en fonction de l'électrode. Ces résultats sont cohérents avec la difficulté d'obtenir un protocole reproductible par la méthode de dépôt d'une goutte de solution de Nafion (*drop-coating*) [111]. Quand les résultats sur les trois électrodes sont considérés dans leur ensemble, la reproductibilité de 15% (sur 28 modifications) calculée est similaire à celle obtenue sur chaque électrode.

La comparaison des protocoles initiaux de modification ($[Nafion] = 2,5\%$ et $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 1 g/L$) avec ceux après optimisation ($[Nafion] = 1,25\%$ et $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 0,02 g/L$) montre que la reproductibilité a été améliorée en même temps que l'efficacité du capteur. En effet, les signaux en voltammétrie cyclique des différentes répétitions sur une électrode présentés sur la Figure 30 sont plus proches et l'écart type sur la moyenne du courant de réduction passe de 25% à 14%.

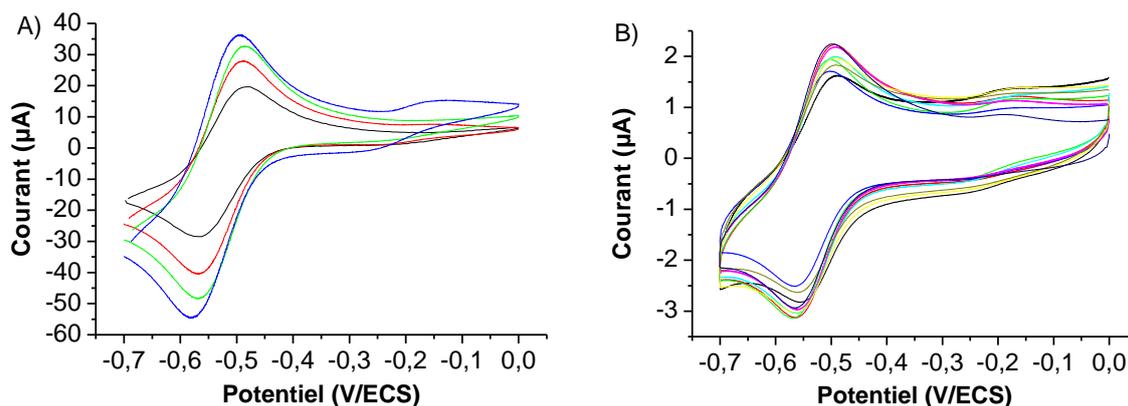


Figure 30 : Voltammétrie cyclique (100 mV/s) dans H_2SO_4 0,05 mol/L des répétitions des modifications effectuées sur une électrode pour (A) modification [Nafion] = 2,5% et $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$ = 1 g/L et (B) [Nafion] = 1,25% et $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$ = 0,02 g/L (électrode 2 de la Figure 29).

L'écart type final non négligeable souligne le fait que, pour assurer la précision sur la mesure des concentrations en dérivés nitrés, il vaut mieux utiliser les électrodes modifiées de manière indépendante, c'est-à-dire réaliser la droite d'étalonnage et les mesures de solutions inconnues sur une même électrode modifiée.

II.2.3 Détection de différentes molécules nitrées

Le capteur optimisé avec l'acide 4-nitrophénylacétique ([Nafion] = 1,25% et $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$ = 0,02 g/L) a ensuite été testé sur une série de composés nitrés aromatiques et aliphatiques. Pour tous les composés aromatiques nitrés, une courbe d'étalonnage a pu être établie et une limite de détection correspondante calculée, avec la méthode décrite dans le paragraphe II.2.1. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4.

Le complexe de titane immobilisé dans la matrice de Nafion catalyse la réduction des dérivés aromatiques nitrés qui ont un potentiel légèrement plus négatif que le potentiel de demi vague du catalyseur $Ti^{IV/III}$ (ΔE de 25 à 95 mV, Figure 31).

Tableau 4 : Paramètres des courbes d'étalonnage et limites de détection pour l'analyse en voltammétrie cyclique (100 mV/s) de composés aromatiques nitrés dans H₂SO₄ 0,05 mol/L avec une électrode de carbone vitreux modifiée dans les conditions optimisées (18 μL, [Nafion] = 1,25% et [(C₅H₅)₂TiCl₂] = 0,02 g/L).

Espèce	I (μA) = f(C) avec C (g/L)	Coefficient de régression linéaire	Limite de détection mg/L (μmol/L)
<i>m</i> -nitrophénol	2,2 (± 0,1) + 315 (± 6) × C	0,9991	0,22 (1,6)
<i>p</i> -nitrotoluène	1,39 (± 0,09) + 487 (± 4) × C	0,9998	0,43 (3,1)
nitrobenzène	1,7 (± 0,5) + 892 (± 25) × C	0,998	0,44 (3,6)
<i>m</i> -nitroaniline	0,3 (± 0,3) + 1494 (± 13) × C	0,9998	0,25(1,8)
2,4-dinitrotoluène	0,81 (± 0,07) + 549 (± 3) × C	0,9999	0,37 (0,2)
métronidazole	1,1 (± 0,6) + 1124 (± 29) × C	0,9983	0,14 (0,8)
2,6-dinitrophénol	-0,2 (± 0,3) + 1024 (± 17) × C	0,9993	0,94 (5,1)

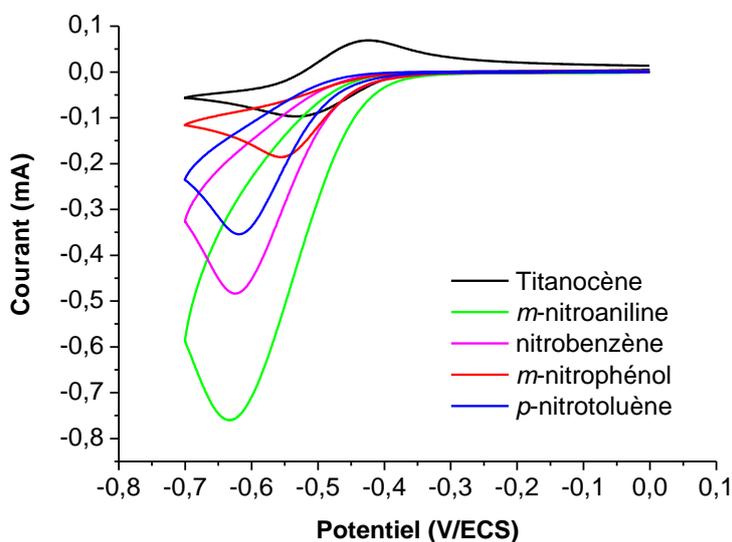
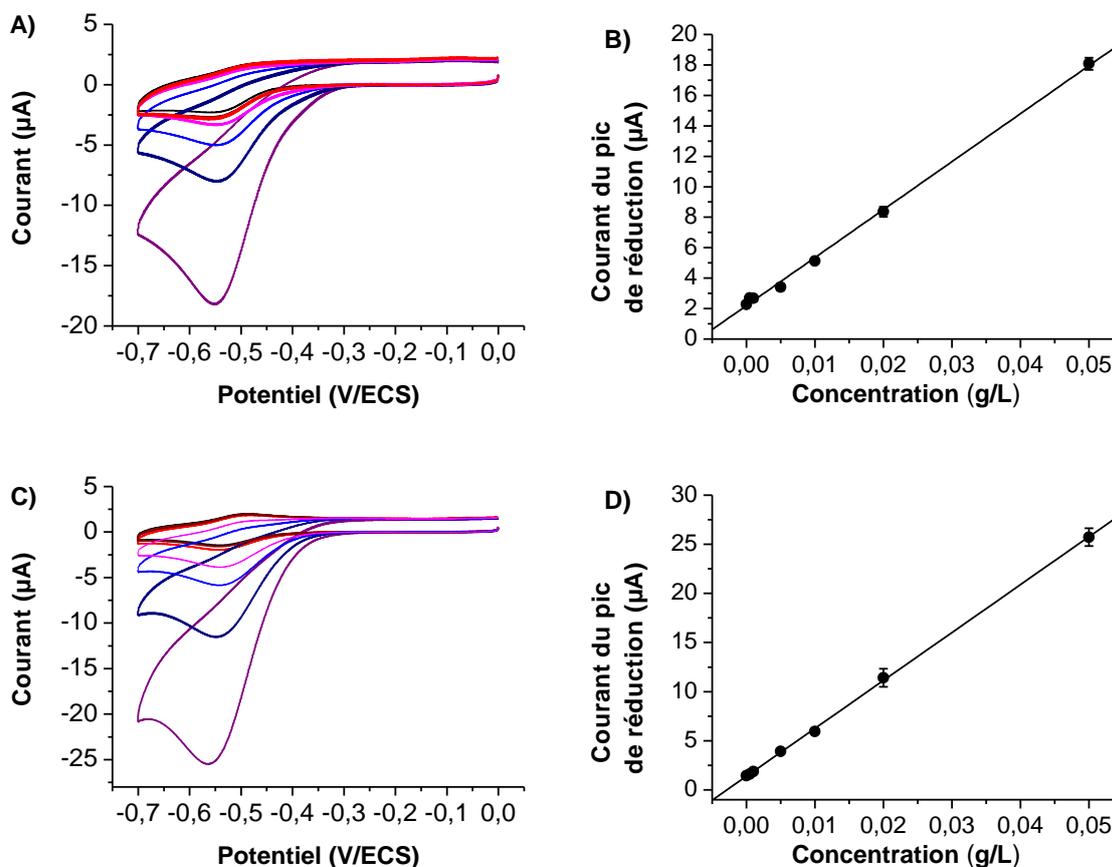


Figure 31 : Voltammétrie cyclique à 100 mV/s de solutions de composés aromatiques nitrés à 0,5 g/L dans H₂SO₄ 0,05 mol/L sur une électrode de carbone vitreux modifiée par une couche de Nafion (18 μL, [Nafion] = 1,25%).

C'était notamment le cas pour le *m*-nitrophénol, *p*-nitrotoluène, nitrobenzène et *m*-nitroaniline, dont la détection peut être réalisée sur électrode modifiée par le suivi de l'effet catalytique : les voltammogrammes et courbes d'étalonnage obtenus sont représentés sur la Figure 32.

La sensibilité du capteur, donnée par la pente de la droite varie de 315 à 1494 $\mu\text{A}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}$ selon la nature de la molécule nitrée. Ce coefficient ne suit pas l'ordre de l'écart entre le potentiel de demi-vague du catalyseur et le potentiel d'apparition d'un courant de réduction du réactif (*m*-nitroaniline > *m*-nitrophénol > nitrobenzène > *p*-nitrotoluène, Figure 31), qui est lié à la nature et à la position des substituants du cycle aromatique, électro-attracteurs ou électro-donneurs. Cette différence entre l'ordre attendu et l'ordre observé confirme l'hypothèse du mécanisme de réaction par sphère interne qui nécessite la formation d'un état intermédiaire réactionnel entre le catalyseur et le réactif et fait donc intervenir d'autres paramètres que la cinétique du transfert électronique. Pour ces molécules, la détection se fera donc à un potentiel plus élevé que lors de la détection directe, ce qui est intéressant en milieu acide car le signal va s'éloigner de la limite en potentiel de mesure déterminée par le potentiel de réduction des ions H^+ .



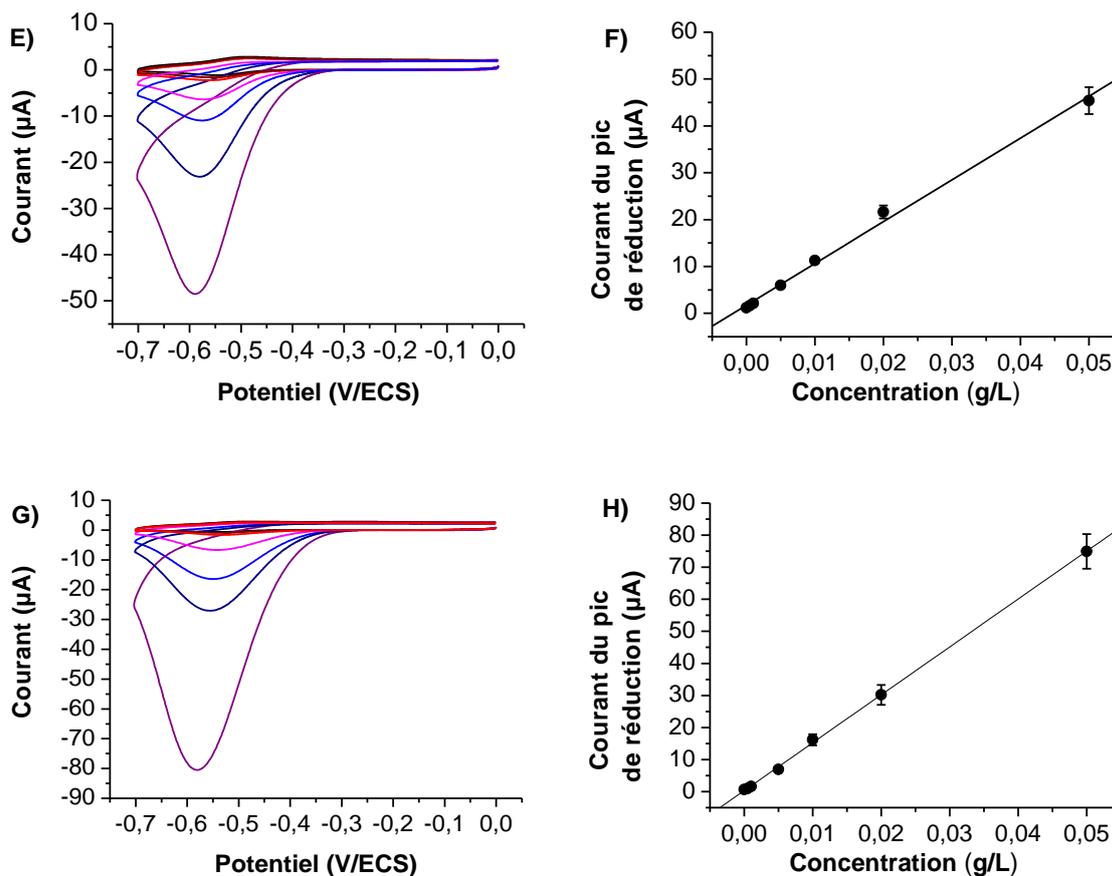


Figure 32 : Exemple de voltammogrammes cycliques (100 mV/s) obtenus sur électrodes modifiées dans les conditions optimisées (18 µL, [Nafion] = 1,25% et [(C₅H₅)₂TiCl₂] = 0,02 g/L) dans des solutions à 0, 0,5, 1, 5, 10, 20 et 50 mg/L, dans H₂SO₄ 0,05 mol/L, de a) m-nitrophénol c) p-nitrotoluène e) nitrobenzène et g) m-nitroaniline, (b, d, f et h) courbes d'étalonnage correspondantes et régression linéaire, moyenne et écart type sur 3 mesures.

Il a également été possible de détecter des composés aromatiques nitrés dont le potentiel est moins négatif ou très proche de celui du catalyseur Ti^{IV/III}, comme le 2,4-dinitrotoluène, le métronidazole et le 2,6-dinitrophénol (comparaison des potentiels sur la Figure 33).

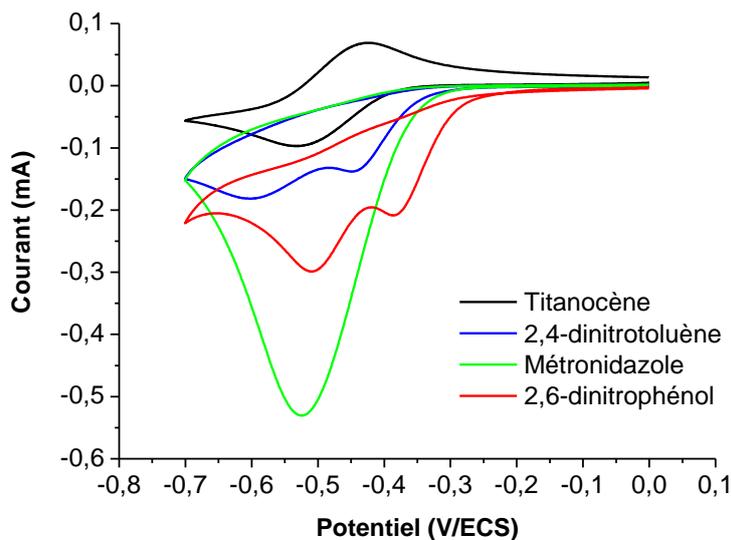


Figure 33 : Voltammétrie cyclique à 100 mV/s de solutions de composés aromatiques dinitrés et de métronidazole à 0,5 g/L dans H_2SO_4 0,05 mol/L sur une électrode de carbone vitreux modifiée par une couche de Nafion ($18 \mu L$, $[Nafion] = 1,25\%$).

Dans ces derniers cas, les signaux mesurés correspondent à une combinaison de signaux dus à l'effet catalytique et de détection directe. Les courbes intensité-potentiel et droites d'étalonnage sont représentées sur la Figure 34. Pour les composés possédant deux groupements nitrés, la réduction du premier NO_2 est observée en détection directe. Pour le métronidazole et le pic le plus bas en potentiel du 2,6-dinitrophénol, une dérive dans le potentiel du pic maximum traduit la compétition entre la réaction de catalyse, qui est majoritaire à basses concentrations, et la détection directe, plus importante pour les concentrations élevées. Malgré le cumul des deux phénomènes, il est possible d'obtenir une courbe d'étalonnage avec une réponse linéaire en suivant le potentiel de pic de réduction maximal et de calculer une limite de détection (Tableau 4).

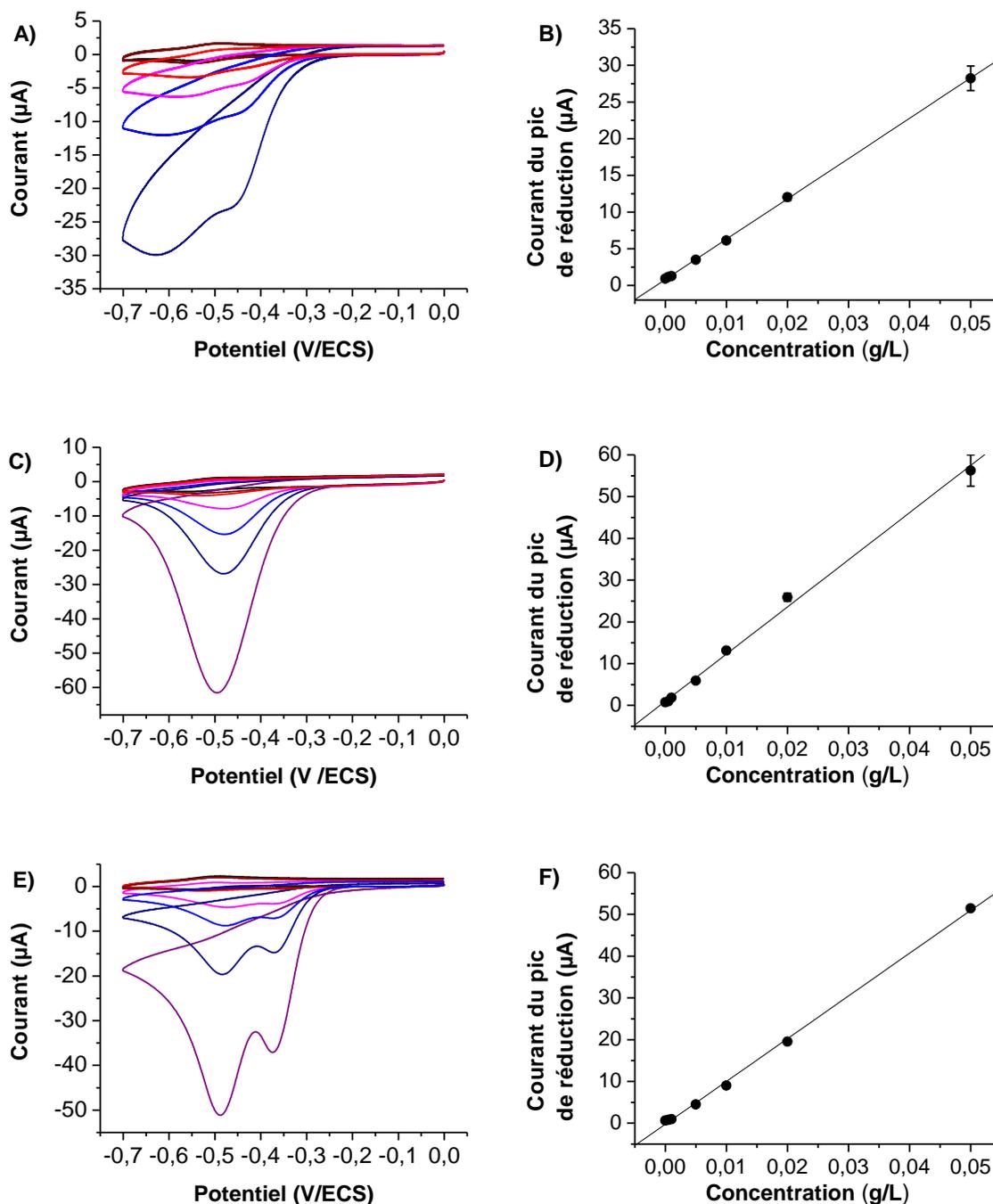


Figure 34 : Exemple de voltammogrammes cycliques (100 mV/s) obtenus sur électrode modifiée dans les conditions optimisées (18 μL , [Nafion] = 1,25 % et $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2]$ = 0,02 g/L) dans des solutions à 0, 0,5, 1, 5, 10, 20 et 50 mg/L, dans H_2SO_4 0,05 mol/L, de a) 2,4-dinitrotoluène c) métronidazole et e) 2,6-dinitrophénol (b, d et f) courbes d'étalonnage correspondantes et régression linéaire, moyenne et écart type sur 3 mesures.

Comme pour l'acide 4-nitrophénylacétique, les limites de détection obtenues sont de l'ordre du micromolaire (0,2 à $5,1 \cdot 10^{-6}$ mol/L) ce qui confirme l'intérêt de ce capteur pour la détection de composés aromatiques nitrés. Il a cependant été observé pour le 2,4-dinitrotoluène

que l'établissement de la courbe d'étalonnage entraînait une déformation irréversible du signal de $(C_5H_5)_2Ti^{IV}(OH_2)_2^{2+}$. Ce phénomène limite l'utilisation de ce capteur pour des contaminations suspectées d'être du 2,4-dinitrotoluène au risque de le dégrader. Pour cette application, la modification pourrait néanmoins être considérée pour un capteur jetable.

La capacité du titanocène immobilisé à catalyser la réduction des composés nitrés aliphatiques a été évaluée avec du nitrométhane et du nitrocyclohexane. Dans les deux cas, aucun effet catalytique n'a été observé, comme représenté sur la Figure 35, et cela même pour le nitrométhane dont le potentiel de début de pic est à $-0,6$ V/ECS, c'est-à-dire proche du potentiel de demi-vague du catalyseur. Ces résultats montrent que le capteur formé par immobilisation de titanocène en surface d'électrode est sélectif envers la famille des composés aromatiques nitrés.

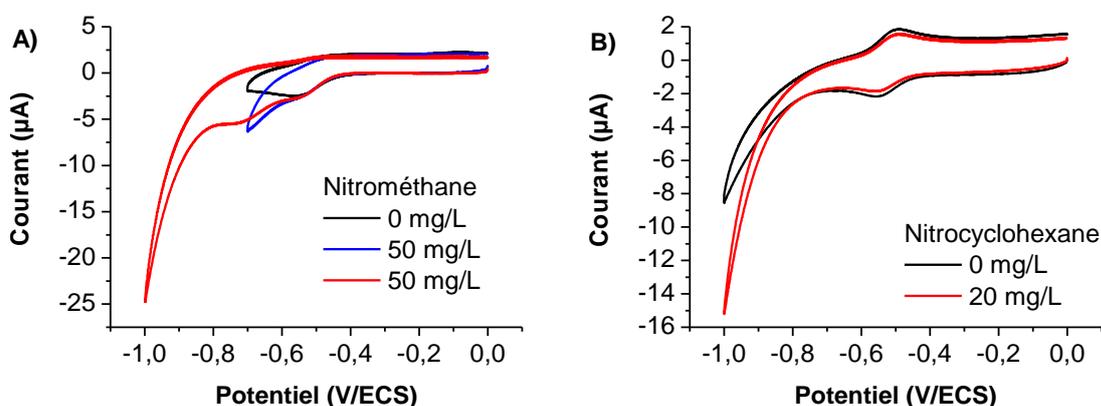


Figure 35 : Exemple de voltammogrammes cycliques (100 mV/s) obtenus sur électrode modifiée dans les conditions optimisées (18 µL, [Nafion] = 1,25% et $[(C_5H_5)_2TiCl_2]$ = 0,02 g/L) dans H_2SO_4 0,05 mol/L, en présence de (A) nitrométhane et (B) nitrocyclohexane.

L'optimisation de la modification d'une électrode de carbone vitreux par une couche de Nafion-titanocène présenté ici a donc permis d'obtenir un capteur permettant une détection sélective de l'ensemble des polluants aromatiques nitrés. Les limites de détection obtenues pour l'ensemble des molécules sont similaires à ce qui a pu être mesuré sur des biocapteurs enzymatiques pour la détection de composés aromatiques nitrés [107].

II.3 Autres protocoles d'immobilisation du titanocène en surface d'électrode

Les études sur les couches de Nafion ont montré que la modification d'électrode par un complexe de titanocène permettait d'obtenir un capteur efficace pour détecter les traces de composés aromatiques nitrés. Cependant, une perte de titanocène hors de la couche de Nafion limite la stabilité de ce capteur. Afin de contrer ce problème, deux autres protocoles d'immobilisation ont été étudiés : l'utilisation de nanoparticules d'or chargées permettant des interactions électrostatiques avec le complexe de titanocène et la synthèse d'un dérivé de titanocène qui peut être greffé de manière covalente en surface d'électrode.

II.3.1 Utilisation de nanoparticules chargées

En profitant de la charge du complexe de titane étudié, positive en milieu aqueux ($((C_5H_5)_2Ti^{IV}(OH)_2)^{2+}$), il a été envisagé de maintenir le complexe en surface d'électrode *via* des interactions électrostatiques. Pour cela, l'utilisation de nanoparticules d'or chargées négativement a été considérée.

a. Dépôt des nanoparticules en surface

Dans une première étude, des nanoparticules d'un diamètre de 12 nm fonctionnalisées par un ligand comprenant une chaîne polyéthylène glycol (PEG) représenté sur la Figure 36 ont été utilisées. Elles présentent une double charge négative en milieu aqueux.

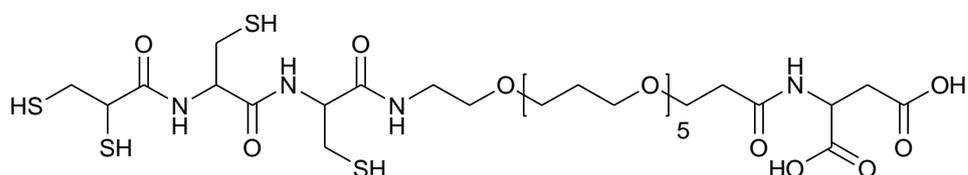


Figure 36 : Ligand greffé en surface des nanoparticules d'or.

En premier lieu, les nanoparticules ont été simplement déposées en surface d'électrode. Deux protocoles de modification ont été testés : i) en mélangeant les nanoparticules avec la solution de titanocène avant de les faire sécher en surface, ii) en les déposant séparément sur la

surface, d'abord une couche de nanoparticules puis une couche de titanocène. Dans les deux cas, une couche de Nafion a été ajoutée après séchage dans le but de maintenir les nanoparticules et le titanocène à la surface de l'électrode. La taille des nanoparticules devrait limiter leur perte en solution.

Plusieurs analyses ont été réalisées sur les électrodes ainsi modifiées : une observation visuelle de la couche, un test de stabilité en répétant la mesure du signal de titanocène en voltammétrie cyclique dans H_2SO_4 0,05 mol/L, un test d'effet catalytique sur des solutions d'acide 4-nitrophénylacétique lorsque le signal de titanocène est visible, et finalement un nouveau blanc pour estimer la perte de catalyseur après l'analyse. Il est intéressant de noter que, sur plusieurs modifications, lors du test de stabilité, il a été observé que le couple du titanocène devenait plus visible après avoir sorti et remis l'électrode dans l'électrolyte. Un exemple de voltammogrammes obtenus après une, deux et trois immersions successives dans l'électrolyte est montré dans la Figure 37-B. A chaque immersion 5 cycles sont directement effectués en voltammétrie cyclique. Le processus physico-chimique de stabilisation est donc différent de celui sans nanoparticule.

Différentes conditions de modification ont été testées en faisant varier les concentrations en nanoparticules (concentration initiale $C = 1,56 \cdot 10^{-8}$ mol/L ou C divisée par 2 ou 4), titanocène (0,1 à 1 g/L dissous dans l'éthanol ou dans une solution d'acide sulfurique) et en Nafion (0,625 à 2,5% par dilution de la solution mère à 5%).

En estimant qu'il est possible d'adsorber en surface des nanoparticules une concentration de 10^{-7} à 10^{-8} mol/cm² de molécules de titanocène, pour un volume donné de nanoparticules à leur concentration initiale ($C = 1,56 \cdot 10^{-8}$ mol/L dans un tampon phosphate pH 7,4), il faut ajouter le même volume d'une solution de titanocène de concentration entre 0,1 et 1 g/L. En pratique, afin d'observer le signal du couple $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$, il a été nécessaire d'utiliser une solution concentrée en titanocène, 0,5 g/L pour un dépôt de 9 μL (ou une quantité équivalente lorsque le catalyseur est mélangé au préalable avec les nanoparticules). De plus, la solution initiale de nanoparticules a dû être diluée par un facteur 2, car la forte présence de sels provoquait des difficultés de séchage de la couche de Nafion. Pour les mêmes raisons, le titanocène a été dissous dans une solution acide moins concentrée. Finalement, un dépôt de 9 μL de la solution de nanoparticules diluée par 2, suivi d'un dépôt de 9 μL de titanocène à 0,5 g/L dans H_2SO_4 0,05 mol/L a permis un séchage correct d'une couche de Nafion de 18 μL à 2,5%. L'observation visuelle a tout de même montré qu'il est difficile d'obtenir des couches lisses et homogènes de Nafion en présence de nanoparticules sur la surface de l'électrode. Des craquelures sont observées pour toutes les concentrations en Nafion testées (18 μL de 0,625% à 2,5%) et la couche semble ne pas bien

adhérer à la surface de l'électrode. Il est possible que l'irrégularité de la surface de l'électrode obtenue après dépôt des nanoparticules limite l'obtention d'une couche de Nafion satisfaisante.

La Figure 37 montre les meilleurs résultats que nous avons pu obtenir. L'évolution du signal électrochimique en présence de différentes concentrations en dérivé nitré est visible sur la Figure 37-A.

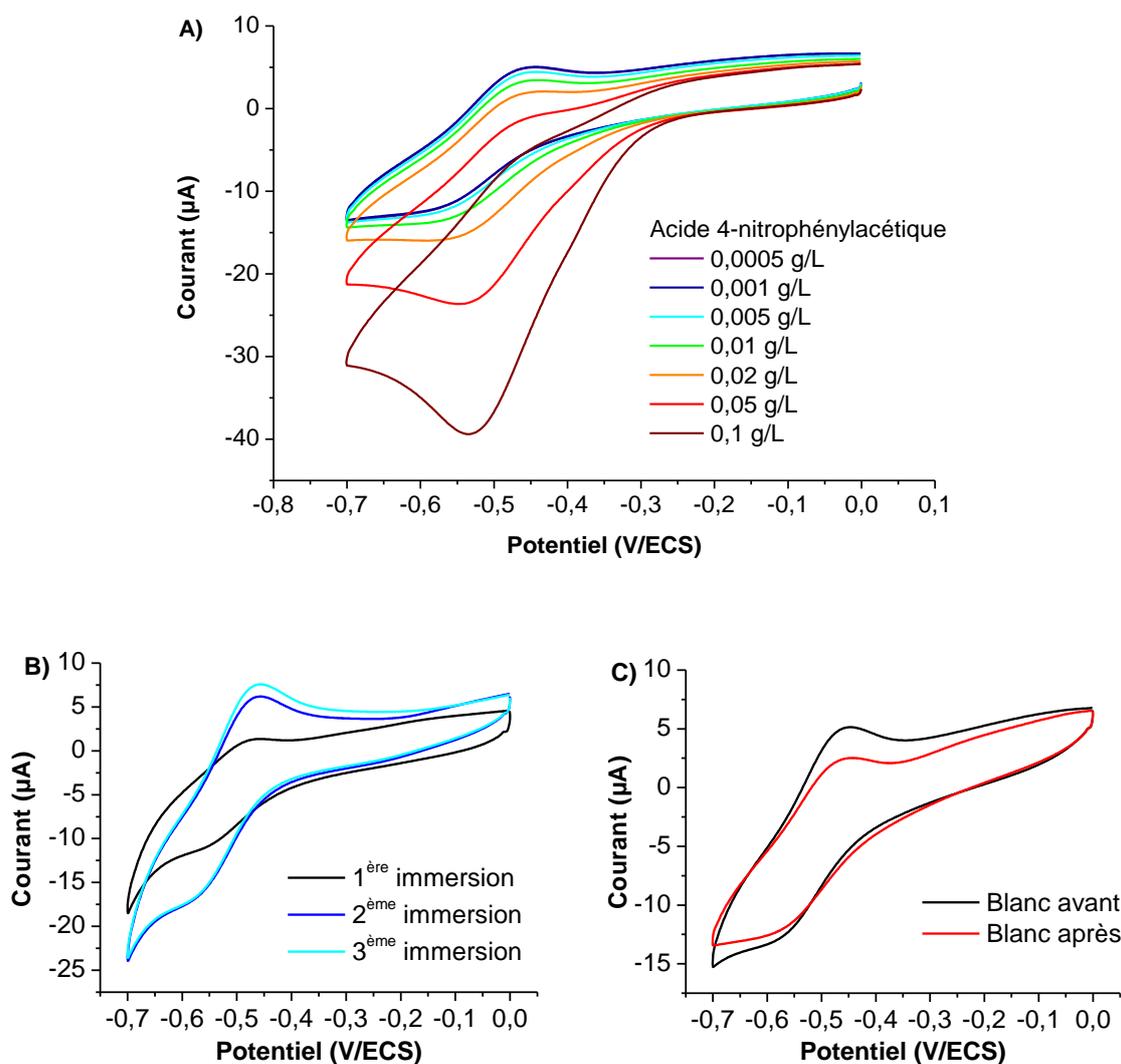


Figure 37 : Meilleurs résultats obtenus avec les nanoparticules ($9 \mu\text{L}$ nanoparticules diluées par $2,9 \mu\text{L}$ titanocène $0,5 \text{ g/L}$ dans H_2SO_4 $0,05 \text{ mol/L}$, $18 \mu\text{L}$ Nafion $1,25\%$). (A) évolution du signal après ajout de différentes concentrations d'acide 4-nitrophénylacétique. (B) Evolution du signal lors du conditionnement en sortant, rinçant et séchant l'électrode avant de faire une nouvelle mesure du blanc (5^{ème} cycle montré). (C) Evolution du signal du blanc avant et après la courbe d'étalonnage (5^{ème} cycle montré). Voltammétrie cyclique 100 mV/s dans H_2SO_4 $0,05 \text{ mol/L}$.

La comparaison du signal obtenu avant et après les tests d'effet catalytique montre qu'il reste une perte importante du signal (Figure 37-C). En Nafion, une perte moyenne de 20% était

observée après 12 séries de deux mesures, ici, entre les deux courbes de la Figure 37-C, il y a eu l'équivalent de 10 séries et une perte de 30% calculée sur l'intensité de courant du pic d'oxydation. Ce premier protocole d'immobilisation a montré des difficultés pour obtenir une électrode modifiée par un film de Nafion homogène et peu de reproductibilité a été observée pendant les essais de modification. De plus, ce protocole ne semble pas permettre de résoudre le problème de perte du catalyseur.

b. Greffage des particules *via* une liaison carbone-soufre

Dans le but d'améliorer la reproductibilité de la modification d'électrode par des nanoparticules d'or et la stabilité du signal, une autre méthode d'immobilisation de nanoparticules a été utilisée en se basant sur des travaux réalisés au laboratoire sur feutre de carbone. Cette méthode consiste à immobiliser les nanoparticules d'or en surface d'électrode préalablement fonctionnalisée par des groupements thiols [130]. Une couche de titanocène-Nafion est ensuite déposée.

L'utilisation de sels d'aryle diazonium est une méthode largement répandue pour lier de manière covalente des groupements fonctionnels de tout type en surface d'électrode [131, 132]. En effet, le sel de diazonium peut être préparé *in situ* à partir de dérivés d'aniline en présence d'une source de nitrite. Il est ensuite réduit électrochimiquement pour former un radical aryle qui réagit à la surface de l'électrode pour former une liaison C-aryle, laissant libre les autres fonctions présentes sur le cycle.

Pour cette étude, l'utilisation du 4-aminothiophénol en présence de NaNO_2 en milieu acide, a permis de modifier par électrogreffage la surface d'une électrode de carbone vitreux avec des groupements thiol. L'efficacité du greffage du sel d'aryle diazonium a été estimée en comparant le signal électrochimique d'une solution de ferricyanure de potassium avant et après modification. En effet les molécules de ferricyanure ont besoin d'être en contact avec la surface de l'électrode pour pouvoir échanger leurs électrons, un recouvrement total de la surface de l'électrode par les groupements aryles entrainerait une passivation totale du signal. Lors des greffages réalisés, la différence de potentiel entre le pic d'oxydation et de réduction du ferricyanure est passée de 60-70 mV à plus de 500 mV, ce qui montre qu'il y a bien un film organique à la surface de l'électrode. Un exemple de l'évolution du signal du ferricyanure avec la modification de surface est représenté sur la Figure 38.

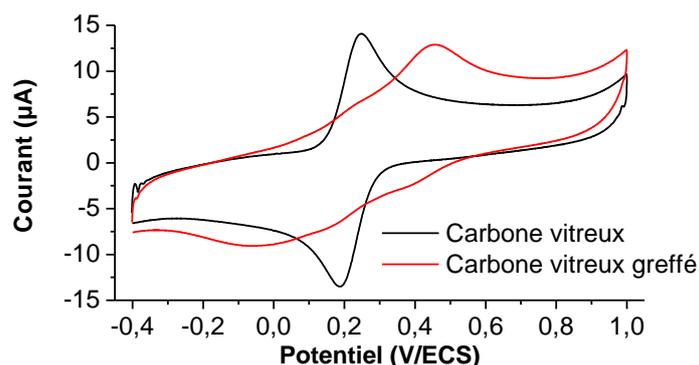


Figure 38 : Comparaison des voltammogrammes obtenus à 100 mV/s dans une solution de ferricyanure de potassium à 10^{-3} mol/L en tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2 sur une électrode de carbone vitreux avant et après qu'elle soit modifiée par électrogreffage du 4-aminothiophénol en présence de NaNO_2 en milieu acide.

18 μL d'une solution de nanoparticules d'or modifiées par des groupements citrate de concentration 13 mmol/L dans un tampon phosphate sont ensuite déposés sur la surface de l'électrode. L'électrode est laissée sécher une nuit pour que les groupements thiol forment une liaison soufre-or avec la surface des nanoparticules. Les différentes étapes de greffage des nanoparticules sont représentées sur la Figure 39.

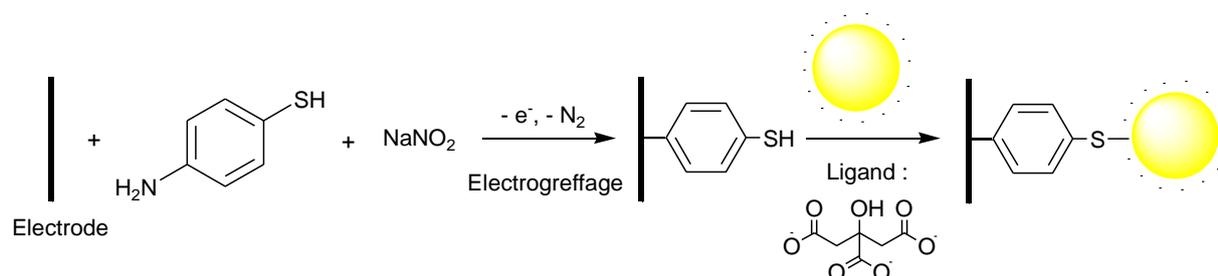


Figure 39 : Etapes de greffage covalent des nanoparticules d'or fonctionnalisées par un groupement citrate, en surface d'électrode de carbone vitreux.

L'intérêt du greffage des nanoparticules réside notamment dans le fait que l'électrode peut ensuite être rincée, en la trempant dans un bain d'eau ultra pure, enlevant ainsi les sels du tampon phosphate ainsi que l'excès de nanoparticules non greffées, ce qui pourrait permettre d'obtenir une couche de Nafion plus homogène que dans les essais précédents. Après séchage, une couche d'une solution de titanocène-Nafion est déposée à la surface de l'électrode et laissée sécher. La première modification a été faite avec la solution de titanocène-Nafion telle qu'elle avait été optimisée dans l'étude sans nanoparticules ($18 \mu\text{L}$, $[\text{Nafion}] = 1,25\%$ et $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2] = 0,02 \text{ g/L}$). Il a cependant fallu augmenter la concentration en titanocène à $0,15 \text{ g/L}$ pour pouvoir observer un signal.

Le dégagement de dihydrogène ayant lieu à des potentiels plus positifs sur or que sur carbone, l'électrolyte a dû être adapté pour pouvoir observer le signal du titanocène. En effet, la Figure 40-A montre que le signal en H₂SO₄ 0,05 mol/L du titanocène sur électrode modifiée avec les nanoparticules d'or et la couche Nafion-titanocène, n'est pas résolu, seul le pic d'oxydation est discernable vers -0,44 V/ECS mais la réduction est couverte par le signal du dégagement gazeux. Pour cela, nous avons cherché à augmenter le pH de l'électrolyte pour repousser le dégagement d'hydrogène, le potentiel du couple Ti^{IV}/Ti^{III} étant, quant à lui, indépendant du pH. Une première tentative a été réalisée en réduisant la quantité d'acide sulfurique d'un facteur 10 afin de maintenir un pH suffisamment acide pour assurer une bonne stabilité du titanocène. La Figure 40-A montre la comparaison des voltammogrammes obtenus sur électrode modifiée pour les deux concentrations en H₂SO₄. Le dégagement de dihydrogène a bien été décalé mais le pic d'oxydation qui restait visible pour H₂SO₄ 0,05 mol/L juste après le dégagement n'est plus visible pour H₂SO₄ 0,005 mol/L. Il semble donc que dans cet électrolyte la concentration en ions ne soit plus suffisante pour permettre la détection du signal du catalyseur en surface d'électrode. Deux électrolytes ont été testés : H₂SO₄ à 0,005 mol/L en présence de 0,2 mol/L de Na₂SO₄ ou de NaCl pour assurer une bonne conductivité de la solution. La Figure 40 montre que dans ces deux électrolytes le signal du titanocène est visible et bien résolu du dégagement de dihydrogène. Des tests de stabilité comparatifs ont été réalisés dans ces deux électrolytes et malgré la présence de nanoparticules, la Figure 40-B/C montre qu'il y a une diminution du signal de titanocène.

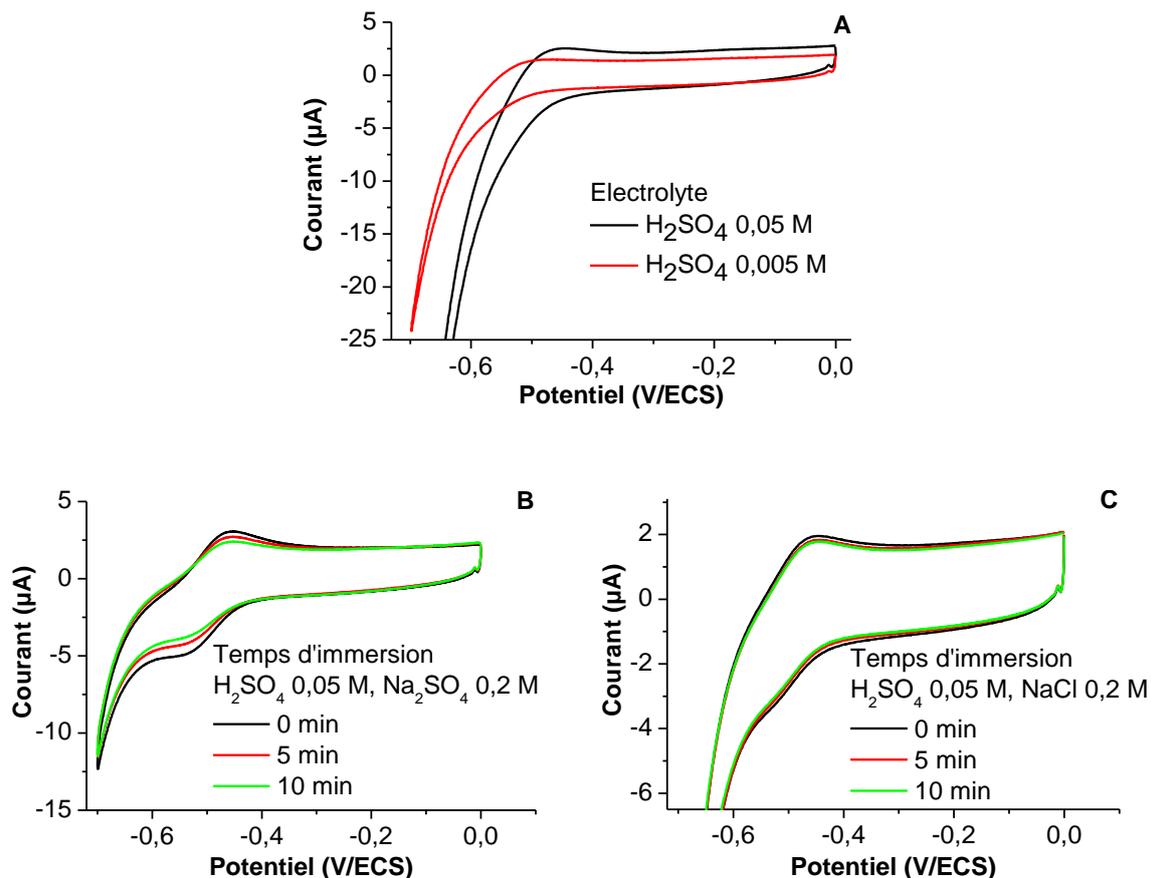


Figure 40 : Comparaison des signaux obtenus en voltammétrie cyclique (100 mV/s) avec les nanoparticules greffées à la surface de l'électrode puis recouverte par une couche de titanocène/Nafion (18 μL , titanocène 0,15 g/L et Nafion 1,25%) dans différents électrolytes. (A) Signaux obtenus dans des électrolytes H_2SO_4 0,05 mol/L et 0,005 mol/L (10^{ème} cycle après immersion). (B) et (C) Signaux et évolution après immersion dans des électrolytes H_2SO_4 à 0,005 mol/L avec 0,2 mol/L de Na_2SO_4 (B) ou de NaCl (C).

La perte semble proportionnellement moins intense en milieu NaCl (pic d'oxydation $I_{p_{10\text{min}}} = 0,95 \times I_{p_{0\text{min}}}$) qu'en milieu Na_2SO_4 (pic d'oxydation $I_{p_{10\text{min}}} = 0,70 \times I_{p_{0\text{min}}}$). Cet électrolyte a été choisi pour la suite de l'étude, la concentration de NaCl a néanmoins été abaissée à 0,045 mol/L pour garder la concentration totale en ions équivalente à l'électrolyte optimisé pour l'utilisation d'électrodes modifiées sans nanoparticules (0,05 mol/L H_2SO_4) mais tenter ainsi de limiter la perte. Deux modifications ont été réalisées dans les conditions décrites précédemment (greffage des nanoparticules puis dépôt de 18 μL de titanocène 0,15 g/L et Nafion 1,25%), et une troisième en déposant successivement le titanocène puis le Nafion en surface des nanoparticules. Les électrodes ainsi obtenues ont été testées dans différentes concentrations en acide 4-nitrophénylacétique. Les trois essais ont montré une compétition entre la réduction directe et celle catalysée par le titanocène (Figure 41).

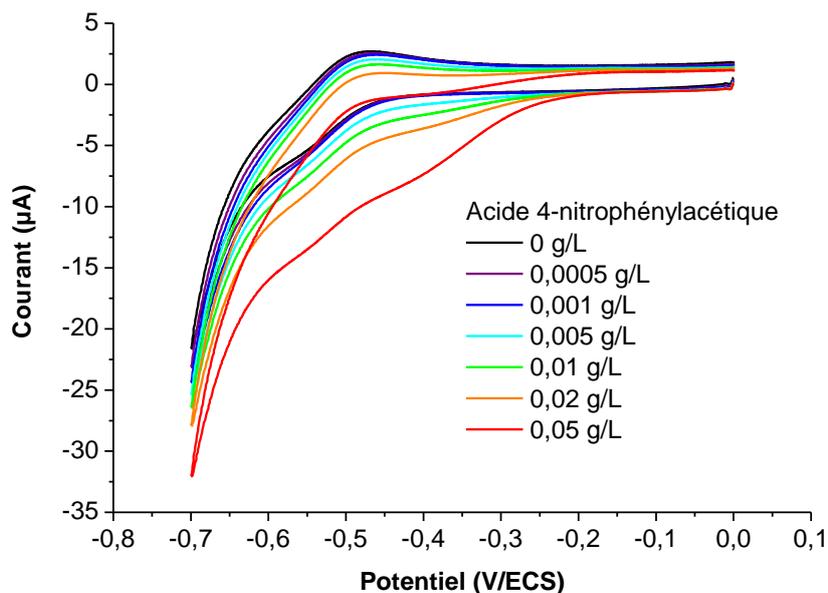


Figure 41 : Exemple d'évolution du signal obtenu en voltammétrie cyclique (100 mV/s) dans H_2SO_4 à 0,005 mol/L avec 0,045 mol/L de NaCl sur une électrode modifiée par des nanoparticules d'or fonctionnalisées par des groupements citrate et recouverte d'une couche de titanocène/Nafion (18 μ L de titanocène à 0,15 g/L dans l'éthanol puis 18 μ L de Nafion 1,25%), en présence de différentes concentrations d'acide 4-nitrophénylacétique.

Une étude en voltammétrie cyclique a montré que le potentiel de réduction sur or des composés aromatiques nitrés est décalé vers les potentiels plus positifs par rapport au potentiel sur carbone alors que le potentiel du titanocène ne varie pas (Figure 42). Même si les potentiels des espèces sur or du composé nitré seront légèrement décalés vers les potentiels négatifs une fois dans le Nafion, comme cela avait été observé sur carbone (Figure 17), la différence de potentiel entre le catalyseur et l'analyte reste plus importante sur or par rapport à ce que l'on avait sur carbone, ce qui favorise la réduction directe.

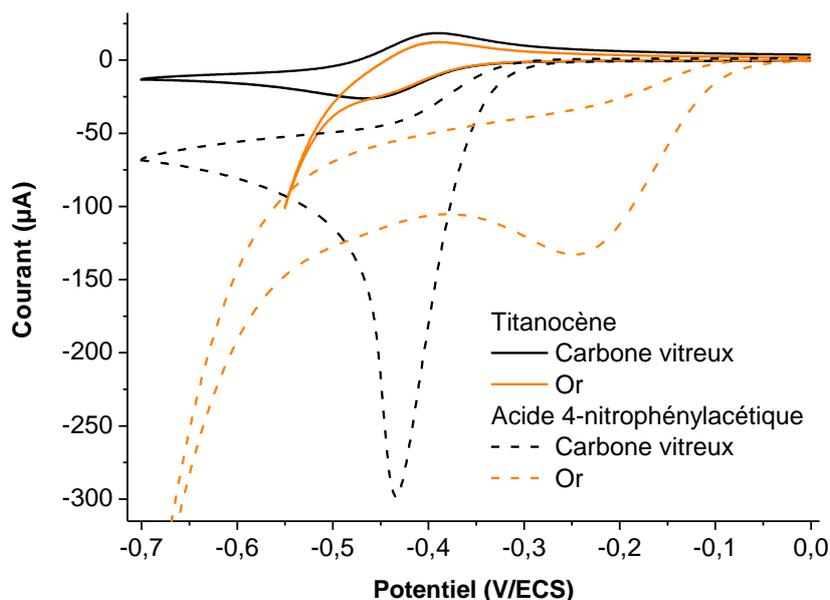


Figure 42 : Comparaison des signaux électrochimiques obtenus par détection directe d'une solution de titanocène et d'une solution d'acide 4-nitrophénylacétique, toutes à 0,5 g/L dans H_2SO_4 à 0,05 mol/L, sur une électrode de carbone vitreux et sur une électrode d'or (toutes deux de diamètre 3 mm). Voltammétrie cyclique à 100 mV/s.

c. Conclusions sur l'utilisation des nanoparticules d'or

Le greffage des nanoparticules d'or sur des fonctions thiols préalablement introduites sur la surface de l'électrode a permis d'obtenir des couches de modification plus homogène et sans craquelure par rapport au protocole utilisant des nanoparticules adsorbées en surface. Cependant les études menées soulignent plusieurs problèmes issus de l'utilisation des nanoparticules d'or dans cette modification. L'objectif visé était de maintenir les molécules de titanocène, chargées positivement en milieu aqueux, par interactions électrostatiques avec les nanoparticules d'or qui présentent trois groupements $COOH$ dont les pK_a sont 3,13, 4,76 et 6,40 (pour le ligand citrate seul) [133]. Cependant, pour assurer la stabilité du titanocène, des milieux de pH inférieur à 3 ont dû être utilisés. Bien qu'une partie des groupements acides des ligands des nanoparticules d'or doit être déprotonée pour les pH proches de 3, les études n'ont pas permis de conclure s'il y avait effectivement l'interaction électrostatique attendue. En effet, plusieurs observations ont montré que le signal continuait de diminuer malgré la présence de nanoparticules ce qui tend à confirmer que s'il y a des interactions, elles ne sont pas suffisantes pour l'objectif visé. De plus, afin d'obtenir un signal de catalyseur bien résolu il a été nécessaire d'utiliser des concentrations en titanocène plus importantes que dans les conditions sans nanoparticules (solution de modification à 0,15 g/L au lieu de 0,02 g/L) or il avait été montré

que les meilleures limites de détection étaient obtenues pour de faibles concentrations. Ce protocole semble donc conduire à une perte de la sensibilité. Finalement, l'ajout d'or en surface d'électrode conduit à un décalage du potentiel de réduction du composé nitré testé ce qui favorise la détection directe plutôt que l'effet catalytique.

L'utilisation de nanoparticules d'or ne semble donc pas être avantageuse pour le capteur à base de titanocène et il pourrait être plus intéressant de considérer des nanoobjets de matériaux différents. Des nanotubes de carbone fonctionnalisés par des groupements chargés pourraient être envisagés. Le carbone présente une surtension suffisante pour parer à plusieurs des problèmes issus de l'utilisation de l'or comme le décalage de potentiel des dérivés nitrés et la présence du dégagement d'hydrogène à un potentiel trop élevé. Afin de s'assurer de l'existence des interactions électrostatiques, un premier protocole de modification de surface par des groupements négatifs en milieu acide, comme par exemple des sulfonates, pourrait être étudié directement sur la surface de l'électrode avant de passer à l'intégration de nano-objets présentant ces groupements.

II.3.2 Greffage covalent

Afin d'obtenir une immobilisation robuste et durable, le greffage covalent du catalyseur en surface d'électrode a également été envisagé. Pour cela il est nécessaire d'avoir une molécule de titanocène fonctionnalisée qui pourra être liée en surface d'électrode par réaction chimique. La synthèse d'un titanocène présentant un groupement acide carboxylique a été étudiée et le produit obtenu a été greffé et analysé électrochimiquement.

a. Synthèse d'un titanocène fonctionnalisé

La synthèse a été réalisée à partir des conditions développées par l'équipe de Gansäuer [134]. Cette synthèse peut être divisée en 3 étapes représentées sur la Figure 43. Les réactifs, nombre d'équivalents et conditions expérimentales ont été pris tels que cela est décrit dans la publication. En revanche, les quantités de réactifs ont été grandement réduites : 200 mg de précurseur diméthylfulvène ont été utilisés à la place de 34,8 g dans les conditions décrites par Gansäuer *et al.* Il a donc parfois fallu adapter les méthodes de purification.

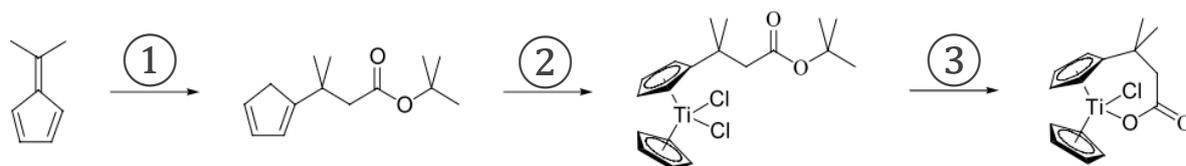


Figure 43 : Etapes principales de la synthèse du titanocène fonctionnalisé. Adapté du travail de Gansäuer [134] (JACS, 2005)

- Etape 1 :

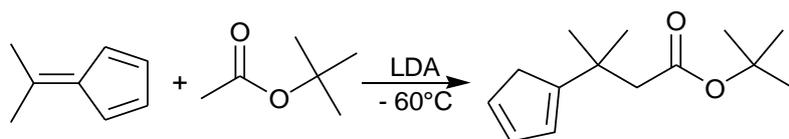


Figure 44 : Première étape, synthèse du ligand.

Le diisopropylamide de lithium, formé *in situ*, permet de déprotoner le carbone en α du groupement carbonyle du *tert*-butylacétate. L'anion réagit alors sur le diméthylfulvène par addition nucléophile pour former le ligand attendu. L'analyse RMN du produit a montré que cette étape donnait le produit attendu mais qu'une grande quantité du réactif de départ, le diméthylfulvène, était encore présente. Le protocole présenté dans la publication incluait une purification par distillation fractionnée sous pression réduite. Les premiers essais de purification ont été faits sur une colonne d'alumine avec un suivi par chromatographie sur couche mince. Cette méthode s'est avérée très longue et n'a donné, dans le meilleur des cas, que 50% de rendement sur cette étape. Pour se rapprocher des conditions de purification de la publication malgré les quantités de produits très faibles, une distillation dans un four à boules a ensuite été envisagée (200°C, 5.10^{-2} mBar). Cette méthode a permis d'obtenir un produit très pur mais avec un rendement de 30%. Ce faible rendement semble traduire une dégradation du produit à la chaleur. Lors de l'évaporation du solvant de réaction à l'évaporateur rotatif, il a pu être observé que, le solvant (hexane) une fois recondensé présentait une couleur jaune. Une étude RMN de ce solvant a montré qu'il contenait du diméthylfulvène. Une méthode de purification douce a donc été mise en place à l'aide de l'évaporateur rotatif pour extraire la molécule de départ : quelques dizaines de millilitres d'hexane sont ajoutés au produit puis évaporés, sous 200 mBar à température ambiante, entraînant le diméthylfulvène hors du produit. Cette opération est recommencée jusqu'à ce que l'hexane recondensé reste limpide. Cette méthode a permis un rendement global sur cette étape de 87% avec une élimination complète du diméthylfulvène.

• **Etape 2 :**

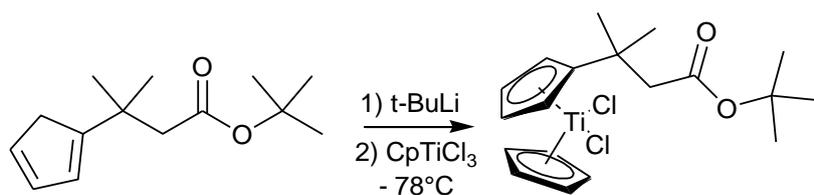


Figure 45 : Deuxième étape, complexation au titane.

La deuxième étape est une réaction de métallation du ligand, déprotonné par le *tert*-butyllithium, par le titane. Afin d'obtenir la précipitation d'un solide rouge en fin de synthèse, comme décrit dans la littérature, il a été nécessaire de placer le ballon au congélateur. Le produit est obtenu avec un sous produit jaune qu'il est possible de filtrer en dissolvant le produit dans du dichlorométhane. La première synthèse ayant donné le solide attendu présentait un rendement de 5%. Afin d'améliorer ce rendement, le complexe de titane industriel a été sublimé pour éliminer toute trace d'impuretés et d'eau. Dans le meilleur des cas, le rendement obtenu a été de 12% alors que le rendement annoncé dans l'article était de 66%. La différence de rendement observé est sûrement due à la réduction d'échelle de la réaction. La cristallisation du produit est plus difficile et la moindre trace d'eau aura un impact plus important sur la stabilité de l'anion.

Cette étape est donc très limitante dans cette synthèse.

• **Etape 3 :**

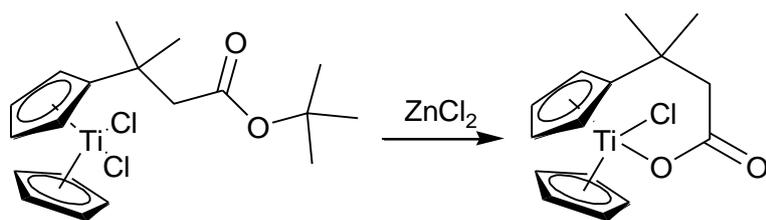


Figure 46 : Troisième étape, déprotection du groupement fonctionnel.

Le chlorure de zinc étant un acide de Lewis, cette étape va permettre la déprotection de l'ester qui vient se substituer à un chlorure sur le titane. Peu de modifications ont été apportées à la dernière étape. Le rendement moyen obtenu a été de 75%, légèrement inférieur à celui attendu de 96%. Le produit est obtenu en un mélange de sa forme ouverte et fermée. Mais les deux formes donneront le même produit lors de l'étape de greffage.

b. Greffage en surface d'électrode

Afin de pouvoir greffer le dérivé de titanocène fonctionnalisé sur une électrode, il est nécessaire d'avoir en surface un groupement fonctionnel adapté. La modification de surface par des groupements amines a donc été réalisée.

La *p*-phénylènediamine est mise en présence de NaNO_2 en milieu acide pour former *in situ* le sel de diazonium correspondant à la transformation d'un des groupements amines. Après réduction électrochimique, la surface d'une électrode de carbone vitreux est modifiée avec des groupements amines qui réagissent ensuite avec le chlorure d'acyle du titanocène fonctionnalisé. Les étapes de cette modification sont résumées sur la Figure 47.

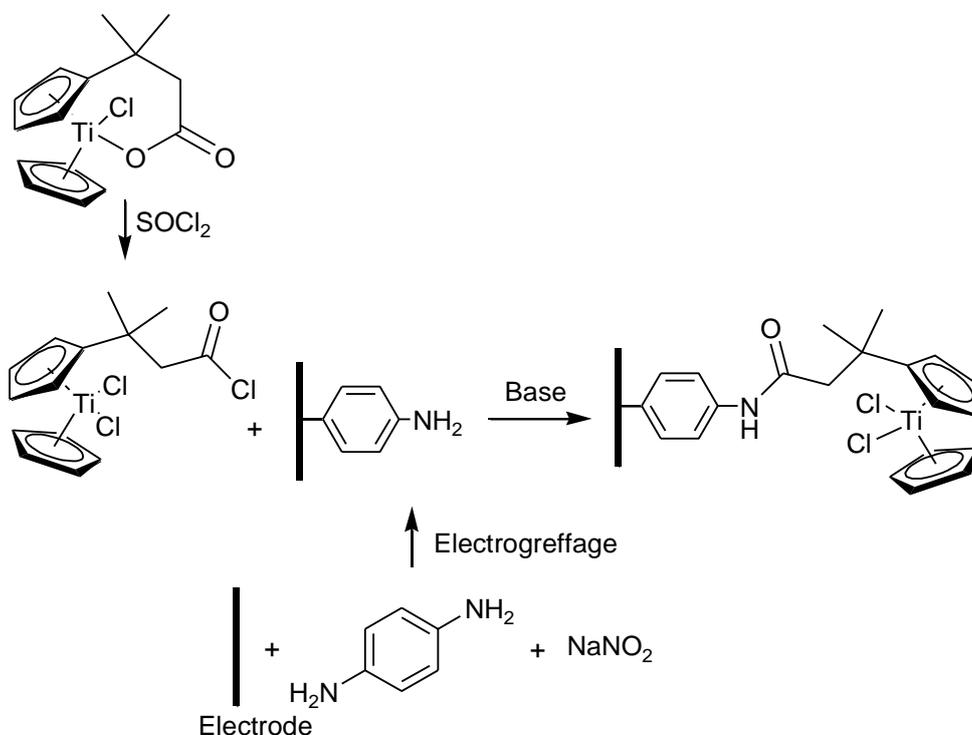


Figure 47 : Etapes du greffage du complexe de titane synthétisé sur une électrode de carbone vitreux.

L'efficacité du greffage du sel d'aryle diazonium a été estimée en comparant le signal électrochimique d'une solution de ferricyanure de potassium avant et après modification. Lors des greffages réalisés la différence de potentiel entre le pic d'oxydation et de réduction du ferricyanure est passée de 60-70 mV à 300-400 mV (exemple de voltammogrammes obtenus Figure 48). Une passivation totale n'a pas été observée, ce qui indique que le recouvrement n'est pas optimal, cependant l'étalement important du signal confirme qu'il y a bien eu greffage.

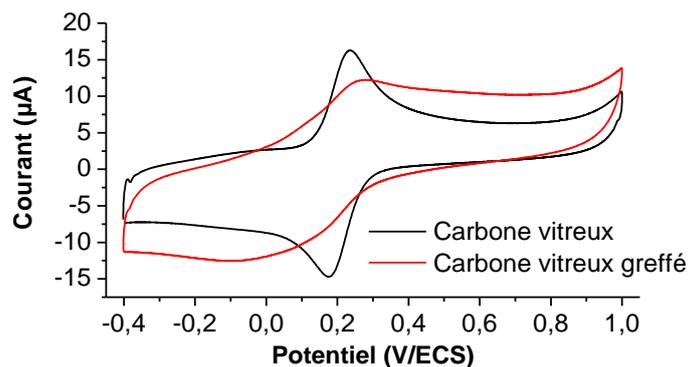


Figure 48 : Comparaison des voltammogrammes obtenus à 100 mV/s dans une solution de ferricyanure de potassium à 10^{-3} mol/L en tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2 sur une électrode de carbone vitreux avant et après qu'elle ne soit modifiée par des sels d'aryle diazonium selon le protocole présenté sur la Figure 47.

La deuxième étape de cette modification a lieu en milieu inerte. Le groupement COOH du complexe synthétisé est transformé en chlorure d'acyle par réaction avec du chlorure de thionyle [134]. Après évaporation de ce dernier, le complexe est mis en présence d'une base et des électrodes modifiées pendant plusieurs heures. Le rendement total de la réaction de synthèse du titanocène fonctionnalisé étant limité, les quantités de complexe obtenues étaient très faibles. Seulement trois tentatives de greffage ont pu être réalisées. Une première base, la triéthylamine a été testée pour une durée de greffage de 16 et 20 h et un essai avec de l'hydruure de sodium a été réalisé pour une durée de greffage de 20 h.

Après lavage, les électrodes sont analysées par voltammétrie cyclique en milieu H_2SO_4 0,5 mol/L afin d'avoir la meilleure conductivité et de directement pouvoir repérer si le signal diminue comme dans le cas des couches Nafion-titanocène. Un signal identique a pu être observé sur les voltammogrammes des trois essais. Le greffage réalisé en présence de NaH a cependant donné le résultat le plus visible et le signal obtenu est présenté Figure 49. Un système réversible est observé au potentiel de -0,24 V. Ce système semble bien correspondre à une molécule immobilisée car la différence entre le pic de réduction et le pic d'oxydation est plus faible que les 60 mV observés lors d'un échange d'un électron incluant un processus diffusif. Ce système présente un décalage assez important de potentiel par rapport à celui obtenu dans le Nafion ($E_{1/2} = -0,44$ V/ECS). Des solutions d'acide 4-nitrophénylacétique ont ensuite été ajoutées pour vérifier que le catalyseur ainsi immobilisé était toujours actif en catalyse. Les résultats, représentés sur la Figure 49, montrent qu'il y a apparition d'un signal à un potentiel plus bas que le couple greffé et non pas une déformation du système réversible. Il s'agit d'une détection directe.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette absence d'activité catalytique : le greffage de la molécule empêche le complexe de se lier au dérivé nitré pour que la réaction de catalyse puisse avoir lieu (mécanisme par sphère interne), le groupement fonctionnel sur le complexe annihile son activité catalytique ou une étape lors du greffage a pu dégrader le complexe (perte d'un cyclopentadiène par exemple).

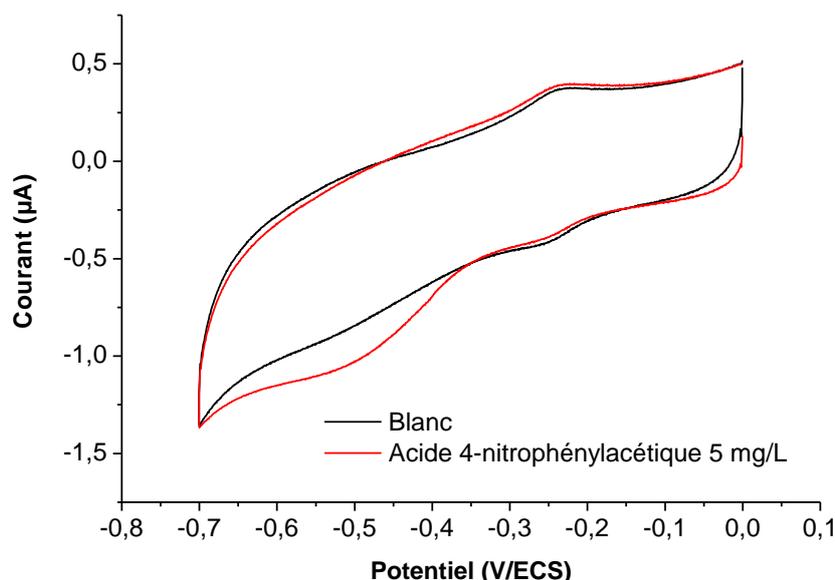


Figure 49 : Voltammogrammes obtenus sur électrode greffée par le complexe de titane synthétisé pour la mesure d'un blanc analytique, électrolyte H₂SO₄ 0,5 mol/L seul, et d'une solution à 5 mg/L d'acide 4-nitrophénylacétique dans H₂SO₄ 0,5 mol/L (20 mV/s).

c. Conclusions sur le greffage covalent d'un complexe de titanocène

Bien que le titanocène greffé présente un système réversible en voltammétrie cyclique, il ne montre pas l'activité catalytique observée précédemment sur le titanocène dans le Nafion. Cependant, il serait nécessaire de refaire la synthèse du complexe fonctionnalisé pour en obtenir une plus grande quantité et conclure définitivement sur l'efficacité de ce composé. Ainsi, une analyse électrochimique du complexe pourrait être effectuée à chaque étape afin de vérifier son activité catalytique en solution et sa stabilité au cours du protocole d'immobilisation.

Conclusions

Le complexe de titane $(C_5H_5)_2Ti^{III}(OH_2)_2^+$ présente une forte activité catalytique envers la réduction des composés aromatiques nitrés. Par un processus à 6 électrons, il réduit directement les espèces nitrées en amine, contre 4 électrons pour former l'hydroxylamine lors de la détection directe. Une constante de vitesse de $1,9.10^4 \text{ mol}^{-1}.L.s^{-1}$ a été calculée pour la catalyse de l'acide 4-nitrophénylacétique en solution. Le catalyseur a donc pu être intégré à un capteur électrochimique pour les composés aromatiques nitrés. Dans un premier temps, le titanocène a été immobilisé dans un film de Nafion par un simple dépôt d'une goutte de solution puis évaporation sur une électrode de carbone vitreux. Montrant une stabilité et reproductibilité acceptable, cette première méthode a permis d'étudier les performances d'une modification par le titanocène. Une série de composés aromatiques nitrés a pu être détectée avec une réponse linéaire dans une gamme de 0,5 à 50 mg/L et des limites de détection de l'ordre de la micromole par litre. Aucun effet catalytique n'a été observé pour les composés nitrés aliphatiques testés, ce qui souligne la sélectivité du capteur envers la famille des aromatiques nitrés. Le capteur ainsi réalisé permet donc d'obtenir une information quantitative sur la présence totale de polluants aromatiques nitrés dans un échantillon.

La principale limite du capteur obtenu par dépôt de goutte d'une solution de Nafion est le manque de stabilité. En effet même s'il est possible de réaliser une série de mesures de manière fiable, une perte progressive du signal de titanocène a pu être observée. Cette diminution étant due à la perte du titanocène hors de la matrice, deux autres protocoles d'immobilisation ont été considérés : l'intégration de nanoparticules d'or chargées négativement entre l'électrode et la couche de Nafion, afin de maintenir le catalyseur par force électrostatique, et le greffage covalent *via* l'électroréduction de sels de diazonium d'un titanocène fonctionnalisé obtenu par synthèse. Les études n'ont pour le moment pas abouti, car lorsque le signal de titanocène est observé il n'a pas été possible d'obtenir un effet catalytique permettant de construire le capteur. Ces deux pistes ne semblent néanmoins pas être des impasses et pourront être approfondies. Le greffage covalent serait notamment très intéressant pour fonctionnaliser des réseaux d'électrodes de manière homogène.

Partie expérimentale

Réactifs et matériels

L'acide 4-nitrophénylacétique 99%, le chlorure de sodium, le ferricyanure de potassium 99+%, le nitrite de sodium, le chlorure d'ammonium, la triméthylamine 99% et le 4-amniothiophénol ont été obtenus d'Acros Organic. Le dichlorure de bis(cyclopentadiényl)titanium(IV) 97%, la solution de Nafion 117, le nitrobenzène, la *m*-nitroaniline, le 2,4-dinitrotoluène, le nitrométhane 96%, le nitrocyclohexane, l'acétate d'éthyle, le chlorure de thionyle, le *n*-buthyllithium (2,5 mol/L dans l'hexane), le *tert*-buthyllithium (1,7 mol/L dans le pentane), l'hydrure de sodium et la *p*-phénylènediamine ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Le *m*-nitrophénol et le 2,6-dinitrophénol viennent de Fluka et l'acide phosphorique de Panreac Chimica. La diisopropylamine 99%, le tétrahydrofurane (redistillé), le *tert*-butylacétate 99%, le trichlorure de cyclopentadiényltitanium(IV), le chlorure de Zinc 99+% et la soude 98% ont été fournis par Alfa Aesar. Le *p*-nitrotoluène 99% vient de Janssen Quimica ; le dichlorométhane analytique de Fisher ; et le métronidazole 99+%, le diméthylfulvène et le méthyl *tert*-butyl éther de TCI (Tokyo Chemical Industry). L'acide sulfurique 95%, l'acide chlorhydrique 37%, l'hexane et l'éthanol absolu ont été fournis par VWR Chemicals. Le chloroforme deutéré a été acheté chez Euriso-Top.

Toutes les solutions aqueuses ont été préparées dans de l'eau ultra pure (EUP) obtenue par un appareil Simplicity UV de Millipore. Les solutions de nanoparticules ont été fournies par l'équipe de Valérie Marchi et Pascale Even-Hernandez (équipe MaCSE, Institut des Sciences Chimiques de Rennes).

Les mesures électrochimiques ont été réalisées sur un Potentiostat BioLogic SP-50, avec un système à 3 électrodes, l'électrode de travail était une électrode de carbone vitreux (\varnothing 3 mm) dans un tube en verre (\varnothing 6 mm) fabriquée dans notre laboratoire, la contre électrode un fil de platine et l'électrode de référence une électrode au calomel saturé, toutes deux fournies par Radiometer Analytical. Le traitement des données a été réalisé sur le logiciel du potentiostat EC-lab ainsi que le logiciel de traitement Origin. Les simulations numériques des voltammogrammes ont été réalisées grâce au programme KISSA 1D program 10 en utilisant les options numériques par défaut en considérant une diffusion plane. Les lois de Butler-Volmer ont été considérées pour la cinétique de transfert d'électrons et le coefficient α pris à 0,5.

Nettoyage des électrodes

Avant modification, les électrodes sont polies (feuille de polissage de grains 1200 puis 4000) et la surface est testée par la mesure d'une solution de ferricyanure de potassium à 10^{-3} mol/L dans un tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2. Les électrodes sont ensuite lavées par un bain d'éthanol absolu puis un bain d'EUP, tous les deux de 5 minutes sous ultrasons.

Procédures analytiques

Les analyses sont effectuées en voltammétrie cyclique en solution d'acide sulfurique, avec ou sans composés nitrés, et sous atmosphère inerte. Les électrolytes sont faits par dilution d'acide sulfurique et ajout éventuel de sels. Entre chaque mesure, l'électrode est remuée dans la solution afin de bien renouveler les molécules d'analyte pénétrant dans la couche de polymère. Une fois les analyses finies les électrodes modifiées sont rincées avec une solution d'acide sulfurique pH 3.

Modification par un film Nafion-titanocène

La solution de modification est réalisée en dissolvant le complexe de titanocène dans de l'éthanol et mélangeant la solution obtenue avec la solution industrielle de Nafion 117 (Nafion à 5% dans un mélange d'alcools aliphatiques). La masse de titanocène et les proportions des mélanges sont adaptées selon les concentrations finales voulues. Sauf indication contraire, 18 μ L de solution de modification sont déposées en surface d'électrode. L'électrode est laissée une nuit à température ambiante pour le séchage. L'électrode modifiée est directement testée par des analyses électrochimiques.

Modification avec nanoparticules

Greffage des sels de diazonium

Dans une cellule (système à trois électrodes comme pour le reste des analyses), une solution à 1 mmol/L en 4-aminothiophénol dans H_2SO_4 à 0,5 mol/L est placée dans un bain à 0°C et dégazée à l'argon. Un équivalent de nitrite de sodium est ajouté à la solution pour former *in situ* les sels d'aryldiazonium. Le greffage électrochimique est ensuite réalisé par voltammétrie cyclique : 30 cycles entre 0 et -0,6 V/ECS à 100 mV/s. L'électrode est ensuite lavée dans un bain d'EUP 15 min sous ultrasons puis le signal d'une solution de ferricyanure à 10^{-3} mol/L dans un tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2 pour comparer avec le signal avant greffage.

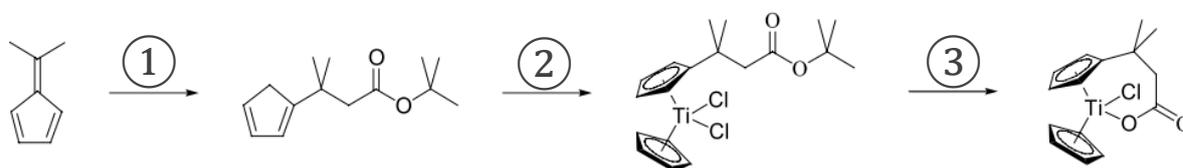
Ajout de nanoparticules, titanocène et Nafion

L'ajout de nanoparticules directement sur électrode nue ou sur électrode modifiée par un sel de diazonium se fait directement par dépôt de la solution de nanoparticules en surface (éventuellement diluée par de l'EUP et/ou mélangé à une solution de titanocène en acide

sulfurique) puis séchage en conditions ambiantes pendant une nuit. Lorsque la modification n'est pas faite par une solution titanocène/Nafion comme décrit plus haut, selon les essais le titanocène est dissous soit dans l'éthanol soit dans une solution d'acide sulfurique avant d'être déposé sur les nanoparticules. L'électrode est de nouveau laissée à l'air pour sécher au moins 3h. Le Nafion est dilué à l'éthanol avant d'être déposé. L'électrode est finalement laissée en conditions ambiantes pour une nuit avant d'être testée.

Greffage covalent de titanocène

Synthèse du titanocène modifié



Étapes principales de la synthèse du titanocène fonctionnalisé. Adapté du travail de Gansäuer [134] (JACS, 2005)

Toutes les étapes de synthèse sont faites en verrerie anhydre sous atmosphère d'argon. Après chaque étape les produits sont analysés et validés par étude RMN du proton dans CDCl_3 .

- Étape 1 : Synthèse du 3-Cyclopenta-1,3-dienyl-3-méthyl-butyrac tert-butyl ester

Environ 250 μL de diisopropylamine sont ajoutés à 1 mL de THF anhydre. Après refroidissement à -60°C par de l'azote liquide dans un bain d'acétate d'éthyle, 600 μL de *n*-butyllithium sont ajoutés goutte à goutte. La solution est agitée 1 h, puis 200 μL de *tert*-butylacétate sont ajoutés goutte à goutte. Après une nouvelle agitation de 1 h, 200 μL de diméthylfulvène sont ajoutés goutte à goutte. La solution est laissée sous agitation pendant 16 heures dans le bain d'acétate d'éthyle revenant progressivement à température ambiante. La solution obtenue est lavée trois fois avec 1 mL de NH_4Cl puis, une fois avec 1 mL de NaCl saturé, elle est ensuite séchée sur du MgSO_4 . Finalement, la solution est filtrée et les solvants sont évaporés à l'évaporateur rotatif à température ambiante et sous une pression de 200 mBar. Des fractions d'environ 50 mL d'hexane sont ajoutées puis évaporées dans les mêmes conditions jusqu'à ce que le condensat d'évaporation devienne limpide.

RMN du proton (300 MHz, Chloroforme-*d*) : $\delta = 6,65 - 6,55$ (m, 1H), 6,44 - 6,41 (m, 1H), 6,41* - 6,37* (m, 1H), 6,33-6,29* (m, 1H), 6,21-6,18* (m, 1H), 6,04 - 6,01 (m, 1H), 3,00-2,97* (m, 2H),

2,97-2,94 (m, 2H), 2,38 (s, 2H), 2,37* (s, 2H), 1,36 (s, 9H), 1,34* (s, 9H), 1,29 (s, 6H), 1,29* (s, 6H). * Protons des formes mésomères

- Etape 2 : Synthèse du dichloro- η^5 -cyclopentadienyl- η^5 -(1-tert-butoxy-carbonyl-2,2-diméthylethyl) cyclopentadienyl titanium

100 mg du composé de la première étape sont dissous dans 2 mL de THF anhydre. La solution est ensuite refroidie à -78°C par de l'azote liquide dans un bain d'acétate d'éthyle. 160 μL de *tert*-butyllithium sont ajoutés goutte à goutte puis la solution est agitée pendant 2 h à -78°C . 154 mg de CpTiCl_3 , préalablement dissous dans 3 mL de THF anhydre et refroidis à -40°C , sont ensuite ajoutés goutte à goutte. La solution est agitée pendant 8 heures. Le récipient est ensuite laissé quelques heures au congélateur. Le précipité formé est lavé avec du MTBE jusqu'à ce que le filtrat soit incolore (environ 20 mL), il est ensuite dissous dans du CH_2Cl_2 . La solution est filtrée sur coton et les solvants sont évaporés à l'évaporateur rotatif.

RMN du proton (300 MHz, Chloroforme-*d*) : δ = 6,56 (dd ^3J = 2,4 Hz, ^4J = 2,4 Hz, 2H), 6,47 (s, 5H), 6,41 (dd, ^3J = 2,4 Hz, ^4J = 2,4 Hz, 2H), 2,46 (s, 2H), 1,37 (s, 6H), 1,35 (s, 9H).

- Etape 3 : Synthèse du Titanocène fonctionnalisé final

50 mg du composé de l'étape 2 sont dissous dans du CH_2Cl_2 et 37 mg de ZnCl_2 sont ajoutés. La solution est agitée pendant 16 heures à température ambiante. Le mélange est ensuite lavé avec 50 mL de HCl 1mol/L contenant 5 g de NaCl. Finalement, la solution obtenue est filtrée et les solvants évaporés sous pression réduite.

RMN du proton (300 MHz, Chloroforme-*d*) : δ = 6,70 – 6,66 (m, 1H), 6,55 (s, 5H), 6,54-6,51 (m, 1H), 6,15 (m, 1H), 6,10 (m, 1H), 2,69 (d, J = 15 Hz, 1H), 2,33 (d, J = 15 Hz, 1H), 1,31 (s, 3H), 1,22 (s, 3H).

Greffage en surface d'électrode

- Greffage des sels de diazonium

Dans une cellule (système à trois électrodes comme pour le reste des analyses), 20 mL de H_2SO_4 à 0,5 mol/L contenant 20 mg de *p*-phénylènediamine sont placés et dégazés à l'argon à température ambiante. 7,6 mg de nitrite de sodium sont ajoutés à la solution pour former *in situ* les sels d'aryldiazonium. Le greffage électrochimique est ensuite réalisé par voltammétrie

cyclique : 30 cycles entre 0 et -0,4 V/ECS à 100 mV/s. L'électrode est ensuite lavée dans deux bains d'EUP 5 min sous ultrasons puis le signal d'une solution de ferricyanure à 10^{-3} mol/L dans un tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2 est mesuré pour comparer avec le signal avant greffage.

- Greffage du complexe de titane synthétisé

5 mg du produit de synthèse sont placés sous atmosphère d'argon, puis 1 mL de SOCl_2 est ajouté. Après une agitation de 2 h, pendant lesquelles a lieu la réaction entre le complexe et le chlorure de thionyle, la cellule est placée sous vide pour évaporer l'excès de chlorure de thionyle. 3 mL de dichlorométhane sont ajoutés, puis une petite quantité d'une base (pointe de spatule de NaH ou environ 100 μL de triéthylamine). Les électrodes sont ensuite placées dans cette solution et laissées sous agitation pendant 16 ou 20 h (toujours sous atmosphère d'argon). Les électrodes sont ensuite rincées dans un bain d'EUP de 5 min sous ultrasons avant d'être analysées électrochimiquement.

Chapitre III - Développement d'un polymère à empreintes moléculaires pour des analogues du TNT sur électrode de carbone vitreux

Introduction

Par analogie avec certains systèmes de reconnaissance biologique hautement spécifiques, les polymères à empreintes moléculaires (MIP) ont été développés pour obtenir des systèmes ligands-récepteurs plus simples, robustes et adaptables à de nombreuses molécules. Les MIPs sont des matrices polymères qui présentent dans leur structure des cavités complémentaires à une molécule, servant donc de sites de reconnaissance spécifique. Les polymères à empreintes moléculaires sont formés en trois étapes (schématisées sur la Figure 50) : la mise en solution de la molécule qui va servir de modèle avec les monomères, la polymérisation et finalement une étape de lavage pour retirer la molécule modèle et laisser libres les cavités. Lors de la première étape, la molécule modèle peut être la molécule cible elle-même [102] ou un analogue [103]. En solution, les monomères vont se préorganiser autour des molécules cibles pour former un complexe qui deviendra la cavité après polymérisation. Les monomères doivent donc présenter les fonctions adaptées pour se lier aux molécules modèles, soit de manière covalente, soit *via* des interactions faibles de types liaisons hydrogènes, ioniques, métalliques ou forces de Van der Waals [135]. Ces liaisons doivent être suffisamment stables pour garder la structure pendant la polymérisation, en présence d'un réticulant, mais suffisamment labiles pour permettre l'extraction de la molécule, et, lors de l'utilisation, la réinsertion d'une cible. Après une phase d'extraction, par lavage ou réactions inverses dans le cas de liaisons covalentes, des cavités seront donc présentes dans la matrice 3D présentant la forme et la taille de la molécule mais possédant également des sites d'interactions chimiques dans des positions complémentaires à la cible : des empreintes moléculaires.

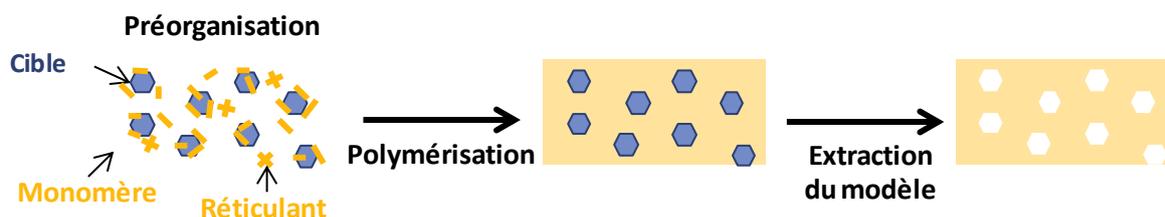


Figure 50 : Schéma des différentes étapes d'obtention d'un MIP.

Les applications envisagées pour les MIPs sont basées sur l'utilisation de récepteurs ou points d'ancrage spécifiques : la purification ou séparation [136], la catalyse [137], la synthèse spécifique [138] et l'analyse chimique [139, 140]. Dans le cas de l'analyse, l'utilisation d'un MIP en surface d'un transducteur va permettre la purification mais aussi la préconcentration de l'analyte, ce qui donnera un signal plus intense et plus clair. L'utilisation d'un MIP a été étudiée

pour différents types de méthodes analytiques, par exemple, des méthodes optiques [141], gravimétriques [142], électrochimiques [143] et est considérée comme biomimétique avec une affinité s'apparentant à celle des récepteurs biologiques traditionnellement utilisés dans les tests ELISA [144].

La majorité des MIPs est synthétisée par polymérisation radicalaire de monomères vinyliques, acryliques ou dérivés car ils peuvent former des liaisons hydrogènes avec une grande variété de molécules et, de plus, l'extraction de la molécule modèle peut se faire dans des conditions douces. Ces MIPs sont synthétisés en solution sous forme de monolithes qui doivent être broyés et tamisés avant d'intervenir dans un protocole d'immobilisation en surface de capteurs. Dans le cas d'utilisation d'électrodes pour la détection électrochimique, comme c'est le cas dans cette étude, les MIPs réalisés par électropolymérisation sont intéressants car ils permettent d'obtenir, en une étape, un film homogène d'épaisseur contrôlée adhérant en surface du capteur. Des couches conductrices peuvent être obtenues à partir de monomères comme l'aniline, le pyrrole, le thiophène et leurs dérivés et, à l'inverse, les monomères tels que les phénols, thiophénols ou phénylènediamines permettent d'obtenir des MIPs isolants [145].

Dans le cadre de ce travail, pour le développement d'un MIP spécifique au 2,4,6-trinitrotoluène, l'aniline a été choisie. La polyaniline est un polymère bien étudié, obtenu électrochimiquement et qui a été utilisé à plusieurs reprises pour former différents MIPs [58, 146, 147]. Elle présente bien des affinités avec les dérivés aromatiques nitrés, permettant des interactions faibles *via* son groupement aromatique conjugué et ses fonctions amines, comme cela a été développé dans le chapitre I. L'aniline seule polymérise linéairement. Afin d'obtenir une matrice robuste, l'*o*-phénylènediamine (oPD) est souvent choisie comme réticulant [148, 149]. Ces conditions ont déjà été utilisées pour la formation d'un MIP spécifique à un autre aromatique nitré le dinitrocrésol [101].

Dans un premier temps, les études ont été menées sur des électrodes simples en carbone vitreux, afin d'optimiser la synthèse du MIP et étudier son application pour la détection électrochimique de molécules dérivées du 2,4,6-trinitrotoluène (TNT). En effet, le TNT étant une molécule dangereuse et non accessible dans tous les laboratoires, les études ont été menées sur des molécules modèles : le 4-nitrotoluène (4NT) puis le 2,4-dinitrotoluène (2,4DNT).

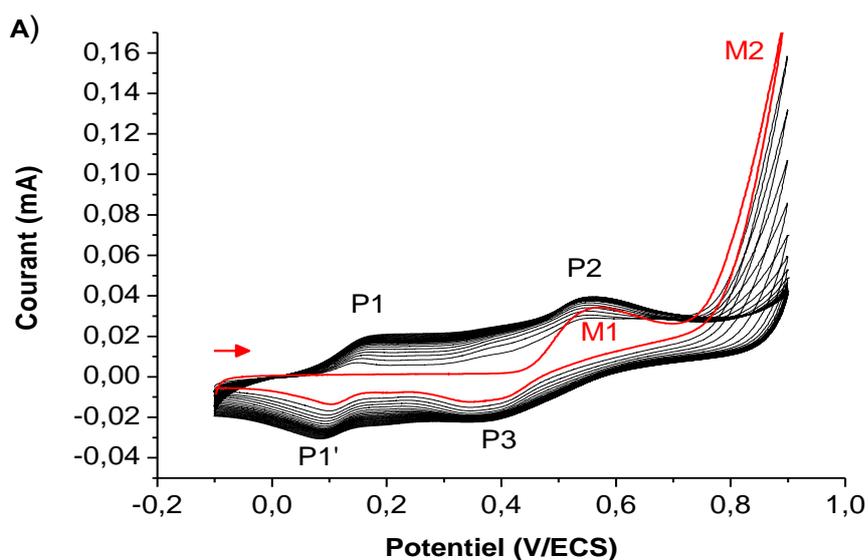
III.1 Développement et optimisation de la synthèse d'un MIP pour la détection du 4-nitrotoluène

III.1.1 Etude de monomères de type aniline

a. Copolymère aniline/*o*-phénylènediamine

i. Électropolymérisation du copolymère aniline/*o*-phénylènediamine

Afin de ne pas être confronté à des problèmes de solubilité de la molécule modèle, les conditions expérimentales de fabrication du polymère sont basées principalement sur le travail de l'équipe de Gómez-Caballero, où la synthèse d'un MIP pour le dinitrocrésol est faite en milieu partiellement organique [101]. Lors des études menées, la polymérisation a été réalisée en dissolvant les quantités voulues d'aniline et du réticulant *o*-phénylènediamine (oPD) en milieu éthanol-H₂SO₄ 0,2 mol/L (50/50), en présence de 10 mmol/L de la molécule cible. L'électropolymérisation est réalisée en voltammétrie cyclique entre -0,1 et 0,9 V/ECS, à 50 mV/s, sur une électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre. La Figure 51 représente le signal obtenu lors de cette polymérisation.



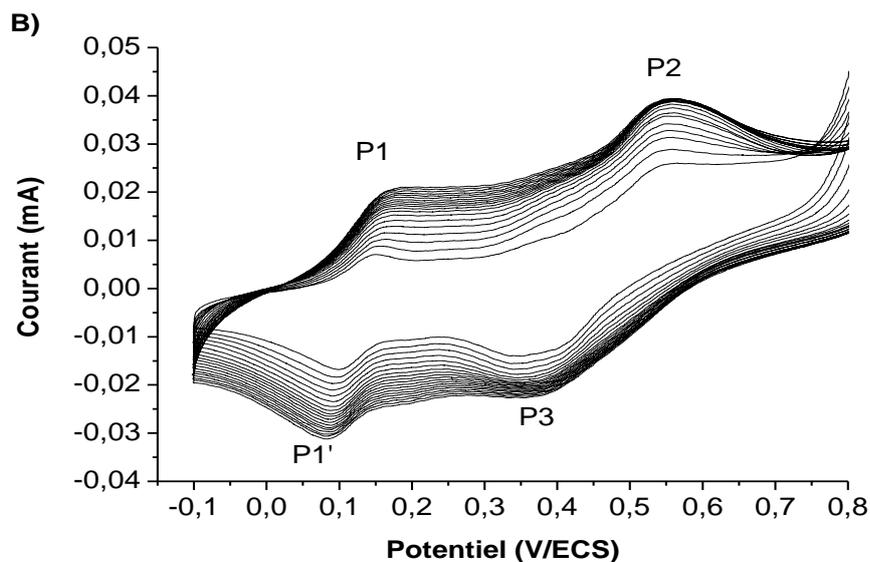


Figure 51 : Voltammétrie cyclique (50 mV/s) obtenue lors de la polymérisation en milieu éthanol- H_2SO_4 0,2 mol/L (50/50), de 120 mmol/L d'aniline et 1,2 mmol/L de o-phénylènediamine, 20 cycles : (A) Signal total, premier cycle en rouge et gras et (B) Zoom pour les cycles à partir du deuxième. Electrode de carbone vitreux ($0,07\text{ cm}^2$).

Sur le premier cycle de la polymérisation, les signaux des monomères (M1 et M2) sont bien visibles. M2 est le signal d'oxydation de l'aniline (équation (8)). Une fois sous la forme d'un radical déprotoné l'aniline va polymériser en attaquant un autre monomère en position *para*. M1 est le signal d'oxydation de l'oPD (équation (9)). La molécule pouvant être réduite sur ses deux groupements amine, la polymérisation pourra se faire en *para* de chaque groupement et former ainsi un point de réticulation. Ces deux signaux diminuent avec le nombre de cycles. Il a été choisi de placer la borne de potentiel supérieure à 0,8 V/ECS avant l'apparition du maximum de pic de l'aniline car il a été montré qu'un potentiel trop élevé pouvait provoquer l'hydrolyse du polymère formé et conduire à un système réversible quinone/hydroquinone parasite [101, 150]. Au fur et à mesure des cycles, plusieurs signaux P apparaissent et s'intensifient. Ils correspondent à des signaux du polymère dont les couples d'oxydoréduction sont représentés sur l'équation (10). Le couple P1 correspond aux formes leucoéméraldine/éméraldine polaronique de la polyaniline [148]. La zone comprenant les signaux P2 et P3 est moins lisible car s'y superposent le signal du couple des formes éméraldine/pernigraniline du polymère ainsi qu'un signal issu des fonctions situées sur les sites de réticulation [151]. La présence de 4-nitrotoluène ou de 2,4-dinitrotoluène dans le milieu de polymérisation pour former les cavités ne change pas l'allure du signal car ces molécules ne sont pas électroactives dans la fenêtre de potentiel utilisée pour l'électropolymérisation et leur présence et les interactions faibles qu'elles forment avec les monomères ne perturbent pas le mécanisme de polymérisation.

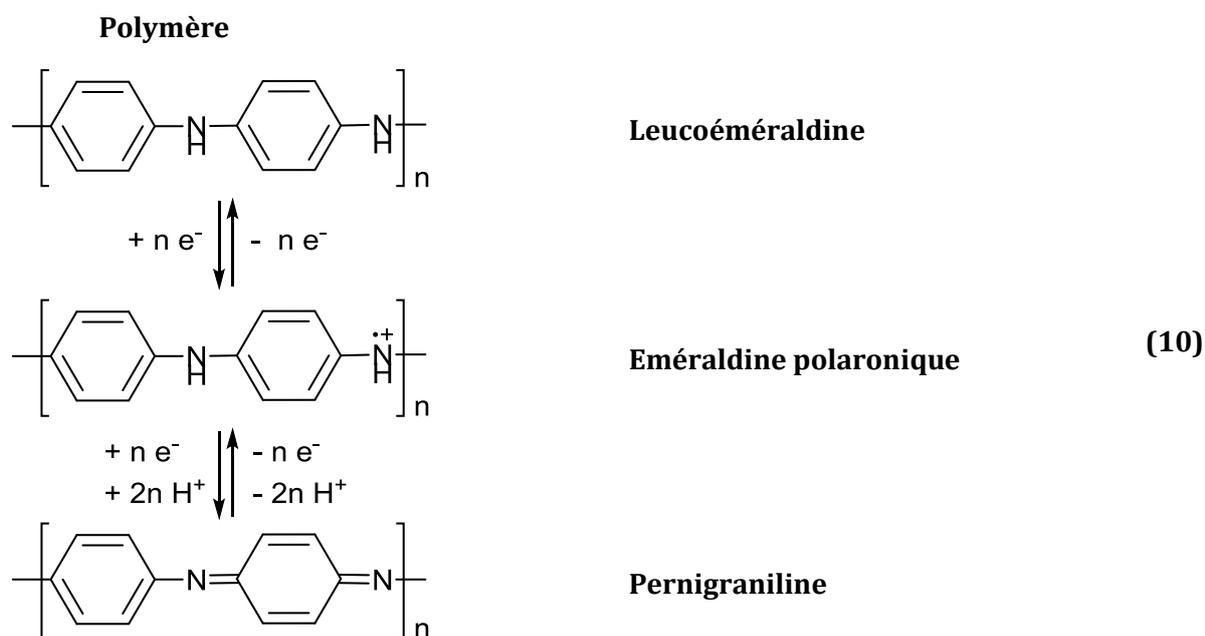
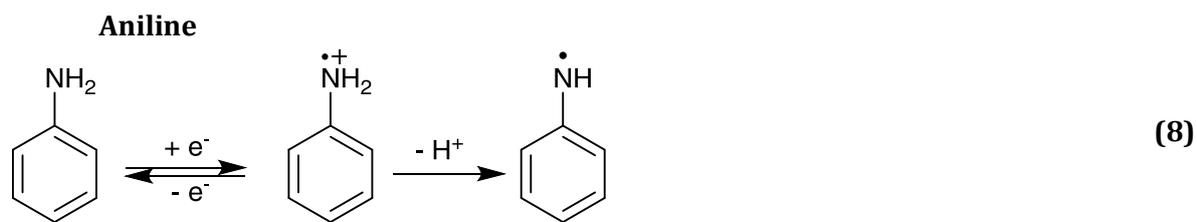


Figure 52 : Réactions électrochimiques visibles sur le signal de polymérisation. Les formes leucoéméraldine et pernigraniline existent avec différents degrés de protonation non représentés ici.

La croissance du signal électrochimique lors de la polymérisation indique que le polymère présente un signal électrochimique entre -0,1 et 0,8 V/ECS. La Figure 53 représente le signal de base du polymère, polymérisé dans les conditions de la Figure 51, pour la fenêtre de détection qui a été utilisée par la suite. Un signal est présent vers les plus hauts potentiels et persiste sur les trois cycles. Ce signal correspond au système P1/P1' du polymère qui même s'il est en faible intensité reste encore présent entre -0,4 et 0 V/ECS. Il sera donc important par la suite de choisir les conditions d'analyse afin que le signal de réduction de la molécule nitrée soit bien résolu par rapport à ce signal de base.

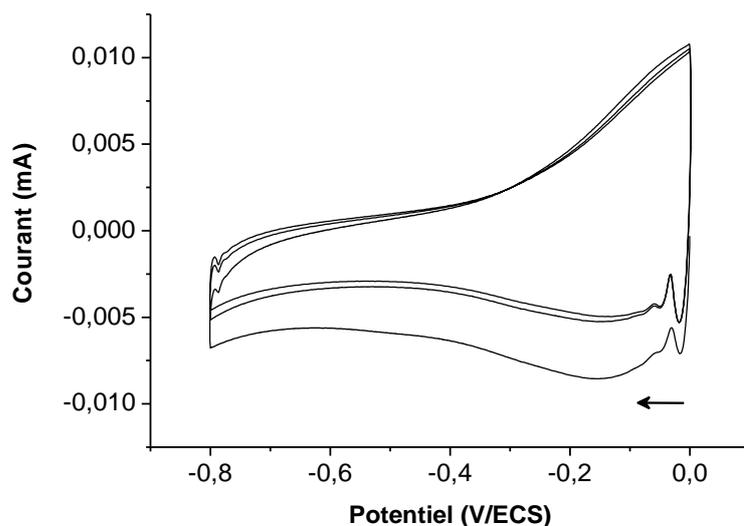


Figure 53 : Analyse en voltammétrie cyclique (100 mV/s) dans H_2SO_4 0,5 mol/L d'une électrode de carbone vitreux modifiée par un polymère issu d'un milieu de polymérisation contenant 120 mmol/L d'aniline et 1,2 mmol/L d'o-phénylènediamine, polymérisé sur 20 cycles (conditions de la Figure 51).

ii. Mise en place du protocole de mesure

Lors de l'étude d'électrodes modifiées par un MIP, deux protocoles sont importants à étudier : la synthèse du polymère et son utilisation, c'est-à-dire les étapes pour effectuer une mesure d'une solution inconnue avec cette électrode.

Pour pouvoir optimiser les conditions de synthèse du MIP, il est important de pouvoir comparer les essais de modification d'électrode entre eux. Le plus efficace est de mesurer une solution de dérivés nitrés de concentration fixée avec chaque électrode. Pour cela, un premier protocole de mesure a été mis en place rapidement. Lors de l'utilisation d'une électrode modifiée par un MIP, le protocole de mesure se fait en plusieurs étapes, représentées sur la Figure 54 : une étape d'extraction pour laver le polymère en enlevant toute molécule restant des utilisations précédentes (molécules non atteintes par la mesure, molécules réduites restant dans les cavités et molécules qui ont servi de modèle pendant la polymérisation) puis une étape d'incubation dans la solution à analyser. Ces deux étapes doivent avoir une durée suffisante pour permettre à la molécule de rentrer dans la matrice du polymère (étape d'incubation) ou d'en sortir (étape d'extraction). L'électrode est ensuite rincée et transférée dans une cellule électrochimique pour effectuer la mesure.

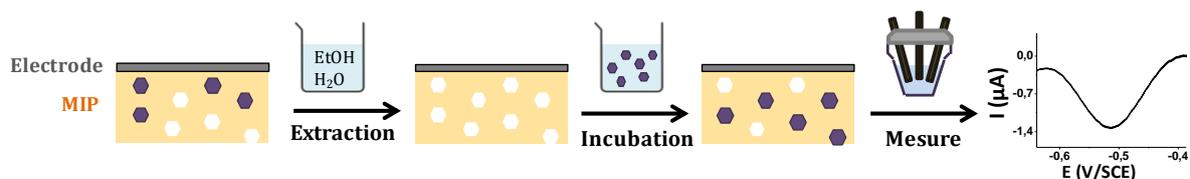


Figure 54 : Schéma de principe des différentes étapes pour effectuer une mesure d'une solution avec une électrode modifiée par un MIP.

Afin de réaliser une étude rapide des conditions de mesures, les électrodes ont été modifiées dans des conditions directement adaptées du travail de l'équipe de Gómez-Caballero [101] et décrites dans le Tableau 5. La concentration choisie pour comparer les matrices est de 10^{-5} mol/L en 4NT, dans un milieu d'incubation de solvant éthanol-eau 90/10 (v/v) afin de se rapprocher au mieux des matrices environnementales aqueuses tout en gardant une bonne solubilité. L'extraction est effectuée dans un bain eau-éthanol 60/40 (v/v). Les deux bains sont effectués sous une agitation douce sur plateau rotatif.

Tableau 5 : Conditions initiales de polymérisation et d'utilisation du MIP à base d'aniline et d'oPD pour la détection du 4-nitrotoluène.

MODIFICATION D'ELECTRODE				
Solution de polymérisation (EtOH-H₂SO₄ 0,2 mol/L 50-50 v/v)			Polymérisation (50 mV/s)	
<i>Aniline</i>	<i>o-phénylène-diamine</i>	<i>Molécule cible</i>	<i>Potentiel</i>	<i>Nombre de cycles</i>
120 mmol/L	3 mmol/L	10 mmol/L	-0,1 à 0,9 V/ECS	30
UTILISATION DE L'ELECTRODE MODIFIEE				
Bain d'extraction	Bain d'incubation		Méthode de mesure	
10 min Eau-Ethanol 60-40 v/v Rinçage EUP	30 min Eau-Ethanol 90-10 v/v + analyte Rinçage EUP		Voltammétrie cyclique 100 mV/s Electrolyte : H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L	

- Méthode de mesure

Trois séquences électrochimiques ont d'abord été testées afin d'assurer la meilleure résolution possible du signal de réduction du dérivé nitré en hydroxylamine, réduction impliquant 4 électrons (voir chapitre I). Le test a été fait dans les conditions d'utilisation de l'électrode modifiée décrites dans le Tableau 5. Ces séquences comprennent deux étapes : une

première étape a pour but de diminuer le signal du polymère et de stabiliser le signal de base, et une seconde étape consiste à effectuer la mesure. Cette dernière est toujours réalisée par voltammétrie cyclique avec un balayage en potentiel compris entre 0 et -0,8 V à 100 mV/s. La fenêtre de potentiel choisie nous permet de bien voir où se situe le pic du 4NT et s'il est bien résolu du pic de polymère et du dégagement de dihydrogène. Les premières étapes des trois séquences étudiées sont les suivantes : 4 cycles entre 0 et 0,2 V (*méthode 1*), une voltammétrie linéaire (LV) entre -0,2 V et 0 V (*méthode 2*) et une chronoampérométrie de 4 s à 0 V (*méthode 3*). Les signaux obtenus pour chaque méthode pour la détection du dérivé nitré sont représentés sur la Figure 55. Après incubation, deux pics sont observés : celui de potentiel plus élevé est celui du polymère, identifiable par sa persistance sur le deuxième cycle, et le deuxième correspond au signal de l'analyte, ce qui a été confirmé ensuite en faisant varier la concentration. Bien que la troisième méthode soit celle qui donne le maximum d'intensité de courant sur le pic du polymère, elle donne également la meilleure résolution. C'est cette méthode qui a été gardée pour la suite des études avec une chronoampérométrie d'une durée augmentée à 5 s.

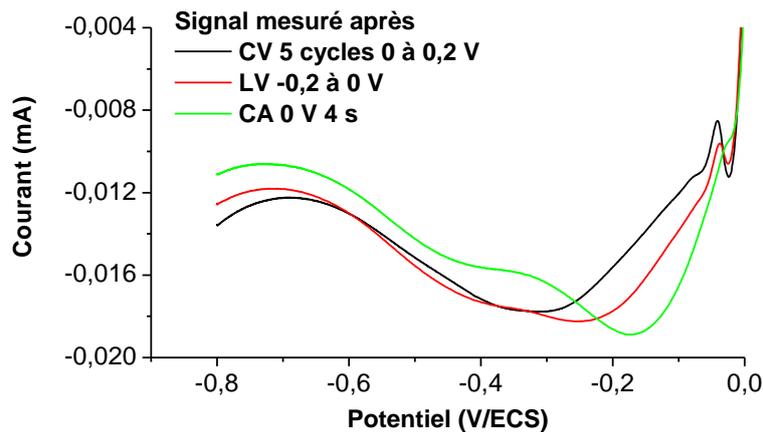


Figure 55 : Comparaison du signal de réduction obtenu par différentes séquences électrochimiques pour une électrode modifiée et utilisée dans les conditions du Tableau 5 pour une solution à 10^{-5} mol/L de 4NT. Voltammogrammes à 100 mV/s dans H_2SO_4 0,5 mol/L.

- Bains d'extraction et d'incubation

Ces premières conditions testées ont donc effectivement donné un signal détectable et quantifiable pour l'analyse de la solution témoin. Afin d'augmenter encore le signal du dérivé nitré, différentes durées pour les bains d'extraction et d'incubation ont été envisagées ; les conditions testées et l'intensité de courant du pic de réduction mesurée dans chaque cas sont représentées dans le Tableau 6. Le bain d'extraction permet d'enlever les molécules réduites pendant l'analyse précédente pour laisser la place aux nouvelles molécules à analyser. Un bain

d'extraction de 20 min et une incubation de 30 min ont donné un signal jugé suffisant afin de pouvoir utiliser cette méthode de mesure pour la suite des études avec des temps d'analyse acceptables.

		Durée de l'incubation	
		15 min	30min
Durée d'extraction	10 min	0,334 μA	0,471 μA
	20 min	0,197 μA	0,538 μA
		<i>Courant du pic</i>	

Tableau 6 : Courant du pic de réduction obtenu sur MIP lors de la mesure d'une solution de 4NT à 10^{-5} mol/L pour différents temps d'extraction et d'incubation sur une même électrode modifiée. Electrode modifiée et utilisée selon les conditions du Tableau 5.

- Quantification du signal en courant ou en aire

Au cours des études, il a été observé un dédoublement, voire un décalage, du pic de réduction du 4-nitrotoluène sur le MIP pour des conditions de modifications identiques. La Figure 56 montre le pic de réduction obtenu pour une électrode modifiée à deux moments différents pour des modifications identiques d'une même électrode.

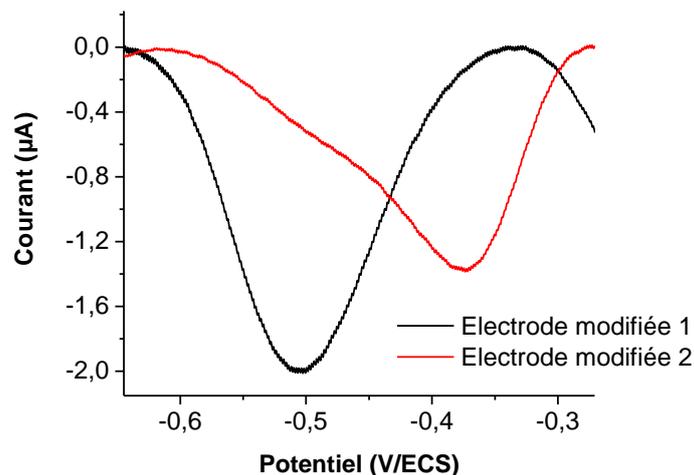


Figure 56 : Décalage du pic de réduction de la solution témoin à 10^{-5} mol/L observé à température ambiante sur deux modifications identiques d'une électrode (polymérisation de 120 mmol/L d'aniline et 1,2 mmol/L d'o-phénylènediamine en présence de 10 mmol/L de 4NT, sur 30 cycles). Voltammétrie cyclique dans H_2SO_4 0,5 mol/L, 100 mV/s.

Le décalage de potentiel peut être dû à des interactions différentes subies par la molécule dans les cavités. Toutes les conditions contrôlées de manipulation étant identiques, il est possible que ce phénomène soit dû à une condition extérieure, telle que la température ambiante, qui a subi de grandes variations aux cours des études (de $\approx 13^{\circ}\text{C}$ à $\approx 21^{\circ}\text{C}$) et qui peut avoir un impact lors des bains et de l'analyse électrochimique. Le signal se présente donc parfois sous la forme non plus d'un seul pic bien défini (électrode modifiée 1) mais présente un étalement entre les potentiels de -0,37 à -0,5 V, avec parfois un clair décalage (électrode modifiée 2). Pour cela, comparer les intensités de courant des pics de réduction n'est plus adapté, et il paraît plus indiqué de comparer la quantité d'électricité calculée à partir de l'aire des pics de réduction.

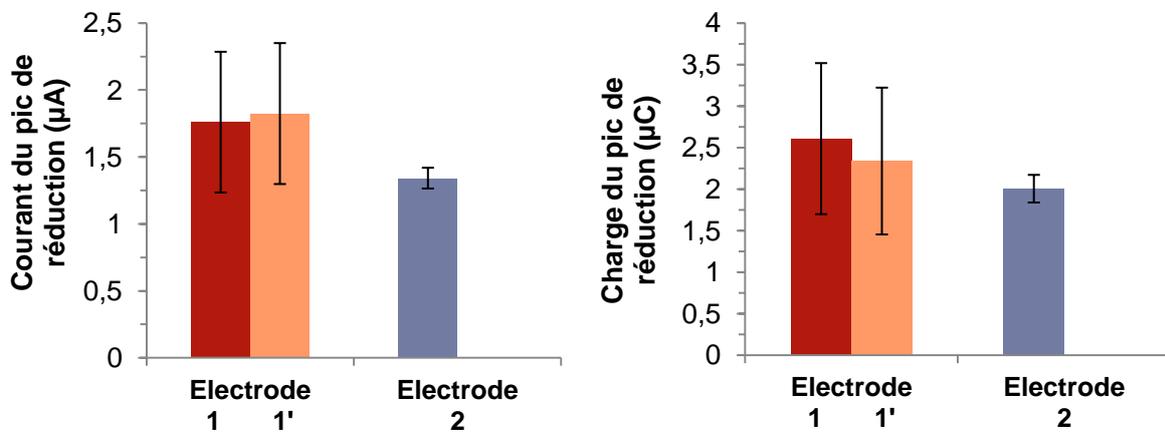


Figure 57 : Comparaison des mesures du signal de 4NT en courant et en quantité de charge des signaux avant et après le phénomène de décalage de potentiel de pic, obtenues sur des électrodes modifiées dans les mêmes conditions, identiques à la Figure 56. Moyenne et écart-types obtenus sur 3 mesures.

La Figure 57 compare les moyennes et écart-types de mesures effectuées pour trois modifications identiques sur une même électrode, deux faites avant le décalage (électrode 1 et 1') et une après (électrode 2). La comparaison des mesures en quantité d'électricité semble montrer des mesures moyennes plus proches mais la mesure par l'aire du pic est surtout plus pertinente pour bien considérer l'intégralité du signal lorsque l'on observe un dédoublement de pic. Lorsque le pic reste unique tout au long d'une étude, la comparaison des courants reste fiable.

Ces études rapides ont donc permis de mettre en place une méthode fonctionnelle de mesure. Ainsi grâce à une solution témoin, des études plus approfondies peuvent être considérées pour optimiser le protocole de fabrication du MIP dans le but d'augmenter le signal électrochimique, pour une concentration en dérivés nitrés fixée.

b. Monomères de type dianiline

Dans le but d'augmenter les interactions entre le polymère et la molécule cible, des monomères présentant deux groupements amine ont été étudiés. Plus précisément, des polymères ont été formés à partir de deux dianilines méthylées, représentées sur la Figure 58. En effet, comme la polymérisation se fait par attaque en *para* du groupement amine, la présence du groupement méthyle à l'opposé d'une des amines devrait permettre de ne pas avoir une réticulation trop importante et de conserver une bonne conductivité de la matrice de polymère.



Figure 58 : Représentation des monomères alternatifs utilisés

- 3,4-Diaminotoluène

Le protocole de polymérisation est basé sur le travail de l'équipe de Kamyabi [152]. La polymérisation est faite, toujours en CV, entre -0,35 V et 1,35 V dans un milieu Ethanol/H₂SO₄ 0,2 mol/L (50/50) contenant le monomère. Dans ce cas, un réticulant n'a pas été ajouté car la dianiline ne devrait pas polymériser de façon linéaire du fait de la présence de ses deux amines [152]. Des premiers essais sont faits à 4 et 40 mmol/L de monomère. Le signal électrochimique du polymère sature au bout de quelques cycles pour une solution de 40 mmol/L en 3,4-diaminotoluène. La concentration de 4 mmol/L a donc été choisie pour réaliser un MIP en présence de 10 mmol/L de 4NT, une polymérisation plus lente pouvant permettre de mieux intégrer la molécule cible pour former les cavités. Le signal de polymérisation obtenu est représenté sur la Figure 59. Les pics M1 et M2, qui diminuent avec le cyclage, correspondent à l'oxydation des deux fonctions amines du monomère, le signal réversible P, qui augmente avec le cyclage correspond au signal du polymère qui se forme. Dans les conditions de polymérisation utilisées dans cette étude, un seul système réversible correspondant au polymère est visible sur le voltammogramme. Il peut être attribué aux formes leucoéméraldine/éméraldine polaronique. Il ne semble pas y avoir formation de pernigraniline ou de réaction de cyclisation entre deux monomères comme cela a été reporté dans la littérature [152].

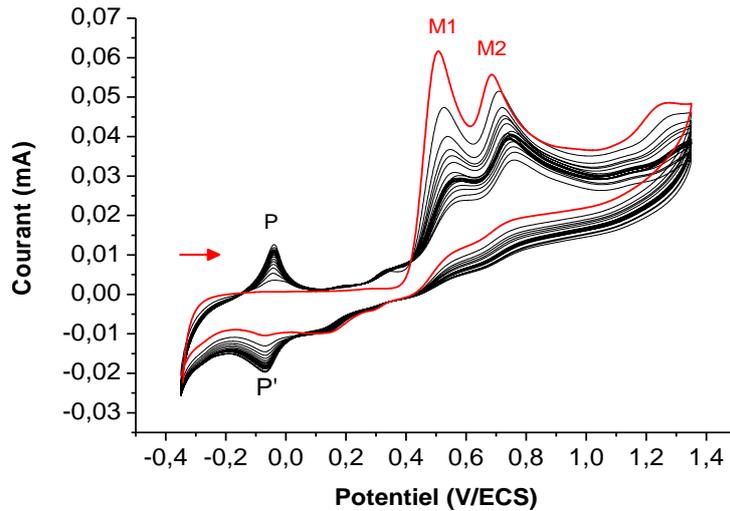
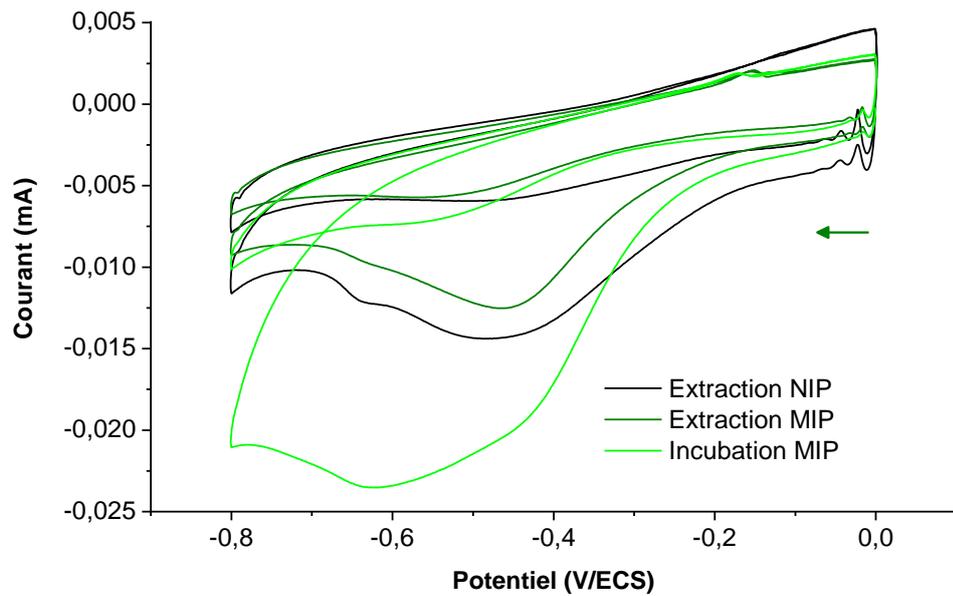


Figure 59 : Signal obtenu lors de la polymérisation en milieu éthanol- H_2SO_4 0,2 mol/L (50/50), de 4 mmol/L de 3,4-diaminotoluène en présence de 10 mmol/L de 4NT (MIP), 20 cycles à 50 mV/s, premier cycle en rouge.

Une fois le MIP réalisé, les essais de mesure de la solution témoin à 10^{-5} mol/L ont donné un signal très important et large entre -0,3 et -0,7 V dont l'intensité est variable selon les essais et disparaît après le premier cycle. Le signal est déjà présent après le bain d'extraction servant à laver le polymère, même après plusieurs répétitions, et grandit après l'incubation (Figure 60-A). Il est également présent avant toute incubation lorsqu'un polymère a été fait sans empreintes (NIP, *non imprinted polymer*) ayant subi des bains d'extraction pour pouvoir le comparer au MIP dans les mêmes conditions. Il semble donc que la majorité de ce signal ne soit pas due au 4NT. Afin de voir s'il s'agit du signal du dioxygène, des essais ont été fait en limitant le dioxygène au maximum : bains d'incubation et d'extraction et électrolyte dégazés avant utilisation et maintenus sous argon et limitation au maximum des temps en air ambiant. Un signal beaucoup plus propre a ainsi été obtenu (Figure 60-B). Deux pics de réduction apparaissent clairement, un à -0,34 V et un à -0,64 V. Le signal à -0,34 V augmente après incubation, ce qui semble montrer qu'il correspond à la réduction du composé nitré. Les différents essais effectués, même avec dégazage à l'argon des bains, ont cependant montré la difficulté à éviter le signal large dû à la réduction du dioxygène sans l'utilisation d'une boîte à gants. La sensibilité du capteur au dioxygène ne nous a donc pas permis de poursuivre avec ce polymère pour la détection sélective de dérivés nitrés pour une application environnementale.

(A)



(B)

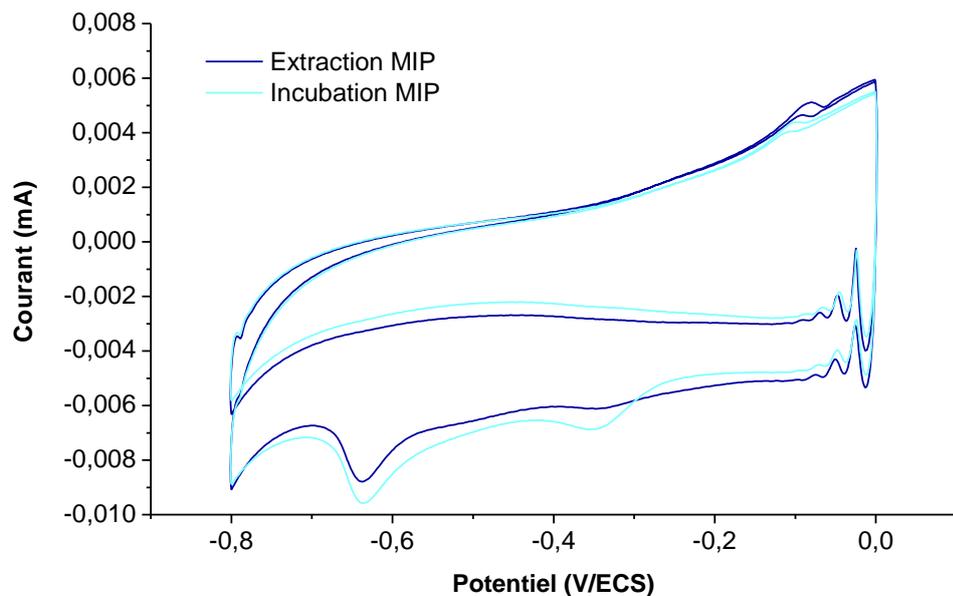


Figure 60 : Signaux obtenus après des bains d'extraction ou incubation en solution témoin pour un polymère de 3,4-diaminotoluène avec empreintes de 4NT (MIP) ou sans (NIP) dans les conditions normales (A) ou en limitant le dioxygène au maximum (B). Polymérisation décrite sur la Figure 59. Voltammétrie cyclique dans H_2SO_4 0,5 mol/L, 100 mV/s.

- 2,4-Diaminotoluène

Les conditions de polymérisation du 2,4-diaminotoluène n'ayant pas été décrites dans la littérature, la polymérisation a donc été adaptée à partir de celle utilisée pour le polymère précédent. Une augmentation du signal du polymère a pu être observée en voltammétrie

cyclique lors de la polymérisation, avec une concentration en 2,4-diaminotoluène de 20 mmol/L, alors qu'aucun signal n'était observé pour 4 mmol/L et que le signal saturait rapidement pour 40 mmol/L. De plus les bornes de potentiel de polymérisation ont dû être choisies de -0,1 V à 0,7 V/ECS car les essais avec une borne de potentiel plus haute (1,35 V et 0,9 V) ne donnaient pas de couple électrochimique qui augmentait avec le nombre de cycles, typique d'un signal de synthèse d'un polymère conducteur. Un potentiel trop élevé devait dégrader les premiers oligomères formés car un signal réversible croissant apparaît lorsque le potentiel le plus élevé est 0,7 V. Des bornes de potentiels similaires à ce qui avait été utilisé pour l'aniline ont donc été choisies avec une borne haute au milieu du signal de l'amine. Le signal de polymérisation ainsi obtenu est représenté sur la Figure 61, M correspond au signal d'oxydation de la diamine et P au signal croissant du polymère. Comme dans le cas du 3,4-diaminotoluène, seules les formes leucoéméraldine / éméraldine polaronique sont observées.

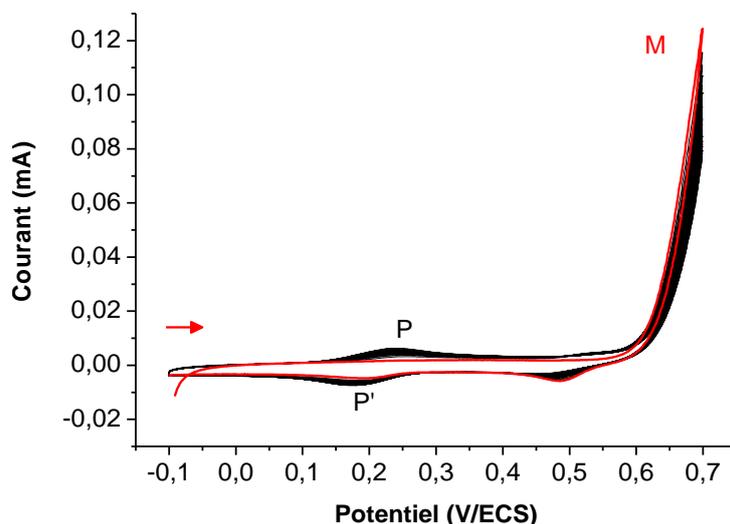
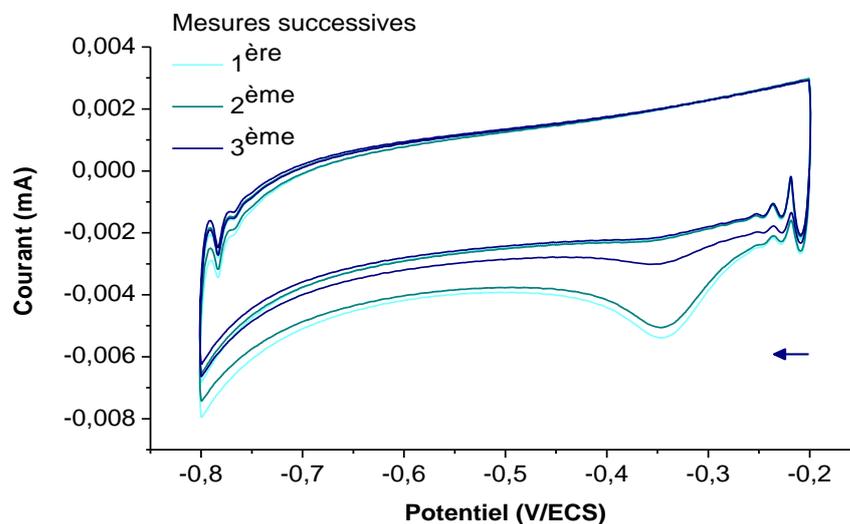


Figure 61 : Signal obtenu lors de la polymérisation en milieu éthanol- H_2SO_4 0,2 mol/L (50/50), de 4 mmol/L de 2,4-diaminotoluène en présence de 10 mmol/L de 4NT (MIP), 20 cycles à 50 mV/s, premier cycle en rouge.

Dans un premier temps, seul un NIP a été réalisé afin d'éviter toute confusion entre les signaux dus à la réduction du dioxygène et ceux dus à la réduction du dérivé nitré. Malgré des lavages d'extraction répétés et des conditions limitant le dioxygène, un signal très net était visible vers -0,34 V. Il a été observé, comme cela est représenté sur la Figure 62-A, que ce signal apparaissait avant tout contact avec le 4NT, et diminuait au 2 et 3^{ème} cycle en mesure CV. Cependant si une mesure est relancée immédiatement après, il réapparaît même dans une solution d'analyse dégazée et maintenue sous atmosphère d'argon. Un MIP synthétisé dans les mêmes conditions mais en présence du composé cible a été analysé après extraction et après

incubation. Le pic à -0,34 V est toujours observé. Il est cependant plus important après incubation, ce qui pourrait être dû à une superposition du signal du 4NT avec celui de l'oxygène (Figure 62-B). Cette superposition des signaux rend l'utilisation de ce polymère difficile pour l'objectif de ces recherches.

(A)



(B)

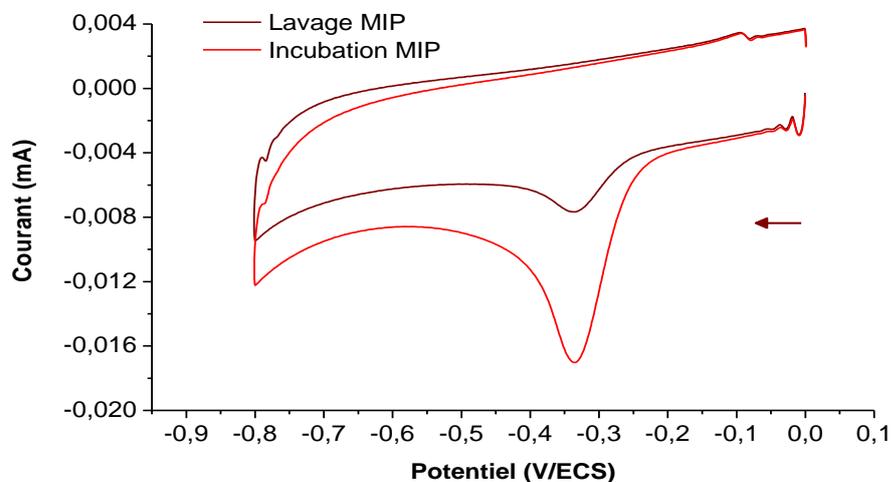


Figure 62 : Signaux pour un polymère de 2,4-Diaminotoluène : (A) mesures successives sur un NIP après extraction, (B) comparaison du signal d'un MIP après extraction et incubation dans la solution témoin de 4NT. Polymère synthétisé dans les mêmes conditions que la Figure 61. Voltammétrie cyclique dans H_2SO_4 0,5 mol/L, 100 mV/s.

En conclusion, les deux monomères alternatifs envisagés ne conviennent pas pour la fabrication de MIP pour la détection de 4NT et autres dérivés aromatiques nitrés car ils présentent une trop grande affinité pour le dioxygène. Pour la suite des études, il a donc été choisi de continuer l'étude du MIP à base du copolymère aniline-oPD qui sera optimisé pour la

détection du 4NT. Il serait néanmoins intéressant de considérer ces polymères à base de dianiline pour réaliser des capteurs de dioxygène. En effet, l'affinité pour le dioxygène de la polyaniline a déjà été utilisée pour la réalisation de capteurs de dioxygène [153].

III.1.2 Optimisation de la synthèse du MIP aniline/*o*-phénylènediamine

Une fois le monomère choisi, la synthèse du MIP a été optimisée en comparant le signal obtenu lors de la mesure d'une solution témoin de 4-nitrotoluène pour différents protocoles de polymérisation. Plus précisément, le choix de la quantité relative de monomères et réticulants ainsi que le nombre de cycles de polymérisation ont été étudiés afin d'obtenir le meilleur signal lors de la mesure, d'une solution témoin à 10^{-5} mol/L. Le Tableau 7 regroupe les conditions de polymérisation avant optimisation ainsi que les étapes liées à l'utilisation des électrodes modifiées.

Tableau 7 : Conditions de polymérisation et d'utilisation du MIP à base d'aniline et d'oPD pour la détection du 4-nitrotoluène. En gras-italique sont les conditions qui ont changé par rapport au Tableau 5.

<i>MODIFICATION D'ELECTRODE</i>				
Solution de polymérisation (EtOH-H₂SO₄ 0,2 mol/L 50-50 v/v)			Polymérisation (50 mV/s)	
<i>Aniline</i>	<i>o-phénylène- diamine</i>	<i>Molécule cible</i>	<i>Potentiel</i>	<i>Nombre de cycles</i>
120 mmol/L	3 mmol/L	10 mmol/L	-0,1 à 0,9 V/ECS	30
<i>UTILISATION DE L'ELECTRODE MODIFIEE</i>				
Bain d'extraction	Bain d'incubation	Méthode de mesure		
<i>20 min</i> Eau-Ethanol 60-40 v/v Rinçage EUP	30 min Eau-Ethanol 90-10 v/v + analyte Rinçage EUP	<i>Séchage à l'argon, attente 10 min</i> <i>Chronoampérométrie 0 V de 5 s</i> Voltammétrie cyclique 100 mV/s Electrolyte : H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L		

a. Choix du ratio monomère/réticulant

Le premier paramètre qui a été optimisé est le ratio monomère (aniline) sur réticulant (oPD). Le polymère doit être assez solide pour être résistant et garder l'intégrité des cavités. Cependant si le polymère est trop réticulé, il ne sera pas assez souple pour permettre aux molécules de pénétrer jusqu'aux cavités, et d'en sortir après réduction. Il est important de noter

que le ratio Aniline/oPD en solution ne sera pas exactement le même que dans le polymère car les vitesses de transfert d'électrons et les vitesses de polymérisation ne sont peut-être pas similaires pour les deux molécules et surtout la borne maximale de potentiel de polymérisation est au milieu du signal de l'aniline (Figure 51). Afin d'optimiser la synthèse, des essais de polymérisation ont été faits pour différents ratios, pour une quantité de monomères [aniline + oPD] constante à 123 mmol/L. Pour modifier le ratio, c'est la quantité d'oPD qui a été changée car les conditions initiales à 120 mmol/L d'aniline sont proches de la limite de solubilité. Lors des différentes études effectuées, il a été observé qu'il n'y avait pas forcément de reproductibilité entre des modifications identiques faites sur des électrodes différentes même si elles sont de même nature et que les surfaces de carbone vitreux et de verre sont identiques. Chaque étude d'optimisation a donc été faite sur une même électrode, modifiée à plusieurs reprises. La Figure 63 montre les intensités de courant du signal de réduction de la solution témoin obtenues pour différents ratios, toutes les autres conditions étant les mêmes que dans le Tableau 7. Pour l'électrode 1, la modification a été répétée deux fois et à chaque fois 3 mesures de la solution témoin ont été réalisées. Le courant du pic de réduction croît avec le ratio aniline/*o*-phénylènediamine. Cependant, l'écart type obtenu est assez important en particulier pour des ratios de 160 et 180 ce qui ne permet pas de se rendre compte si le signal continue d'augmenter ou atteint un plateau. Une deuxième étude a donc été menée sur une seconde électrode (électrode 2). Cette fois ci, une seule modification a été réalisée avec toujours 3 mesures pour chaque électrode modifiée.

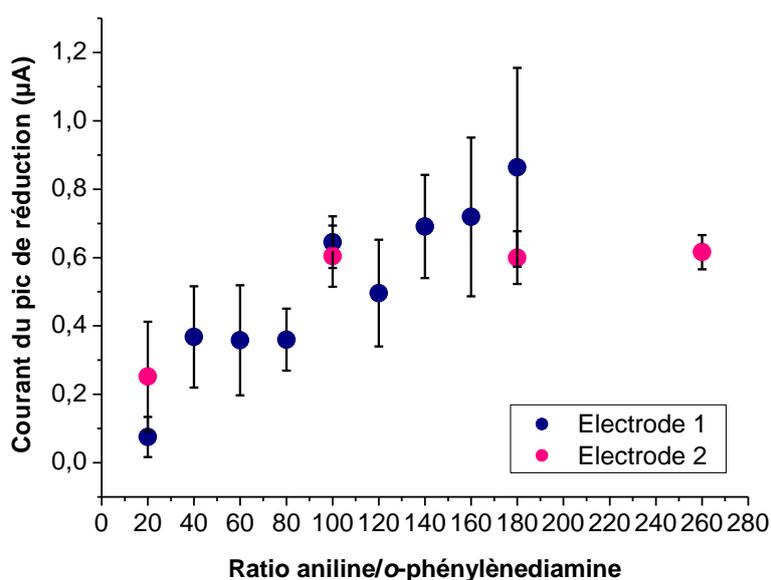


Figure 63 : Evolution du courant du signal de réduction de la solution témoin à 10^{-5} mol/L en fonction du ratio monomère/réticulant dans la solution de polymérisation, les conditions de polymérisation et de mesure étant prises comme dans le Tableau 7.

L'étude menée sur la deuxième électrode montre bien que l'on observe un plateau à partir du ratio de 100 avec une intensité de courant du pic de réduction à environ 0,6 μ A. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que lorsque le ratio est faible, le polymère est très réticulé et les molécules ont plus de mal à pénétrer dans la matrice jusqu'aux cavités. Il est cependant intéressant de garder une certaine réticulation car une quantité de réticulant plus élevée permet d'assurer la résistance de la matrice et peut éviter la pénétration de molécules non ciblées. Pour la suite des études, il a été décidé de se placer à un ratio Aniline/oPD de 100 (Tableau 8), qui correspond au signal électrochimique maximum du dérivé nitré pour une quantité maximale de réticulant.

Tableau 8 : Conditions de polymérisation et d'utilisation du MIP à base d'aniline et d'oPD pour la détection du 4-nitrotoluène. En gras-italique sont les conditions qui ont changé par rapport au Tableau 7.

MODIFICATION D'ELECTRODE				
Solution de polymérisation (EtOH-H₂SO₄ 0,2 mol/L 50-50 v/v)			Polymérisation (50 mV/s)	
<i>Aniline</i>	<i>o-phénylène- diamine</i>	<i>Molécule cible</i>	<i>Potentiel</i>	<i>Nombre de cycles</i>
<i>121,8 mmol/L</i>	<i>1,2 mmol/L</i>	10 mmol/L	-0,1 à 0,9 V/ECS	30

UTILISATION DE L'ELECTRODE MODIFIEE		
Bain d'extraction	Bain d'incubation	Méthode de mesure
20 min Eau-Ethanol 60-40 v/v Rinçage EUP	30 min Eau-Ethanol 90-10 v/v + analyte Rinçage EUP	Séchage à l'argon, attente 10 min Chronoampérométrie 0 V de 5 s Voltammétrie cyclique 100 mV/s Electrolyte : H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L

b. Choix du nombre de cycles

Le deuxième paramètre de polymérisation qui a été optimisé est le nombre de cycles de polymérisation, directement relié à l'épaisseur du polymère.

La Figure 64 montre l'évolution du signal de détection moyen de la solution témoin estimé à partir de l'aire du signal de réduction et présenté sous forme de charge électrique, en fonction du nombre de cycles utilisé lors de la polymérisation. Les modifications ont été faites sur une même électrode modifiée dans les conditions définies dans le Tableau 8.

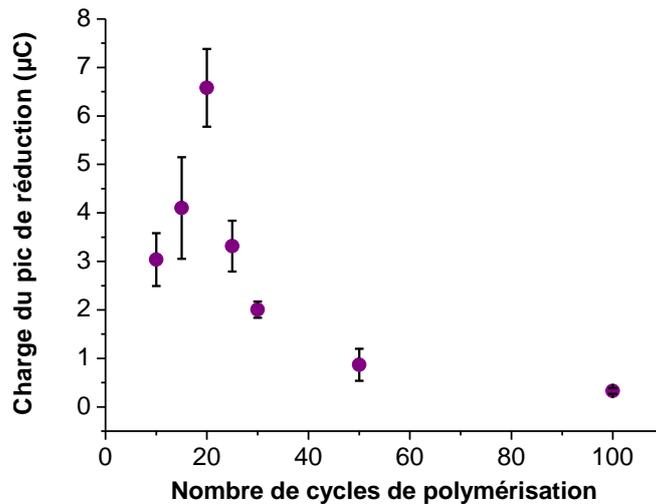


Figure 64 : Evolution du signal obtenu lors de la mesure d'une solution témoin à 10^{-5} mol/L en 4NT en fonction du nombre de cycles de polymérisation du MIP, les conditions de polymérisation et de mesure étant prises comme dans le Tableau 8. Moyenne et écart-type sur 3 mesures.

Le signal électrochimique augmente, atteint un maximum pour 20 cycles de polymérisation et ensuite diminue. L'allure de cette courbe est cohérente avec ce qui a déjà pu être observée sur d'autres MIPs [147, 154, 155] et peut s'expliquer en considérant 3 paramètres, comme schématisé sur la Figure 65 : l'épaisseur de la couche de polymère, une zone dans laquelle les molécules auront pu pénétrer lors de l'incubation, proche de la surface du MIP (zone de pénétration), et une zone atteinte lors de la mesure électrochimique, correspondant à la couche de diffusion, proche de la surface de l'électrode (zone de mesure). L'épaisseur de la couche de polymère augmente avec le nombre de cycles. L'épaisseur de la zone de pénétration est dépendante de la durée d'incubation, de la concentration en 4NT et de l'agitation, fixées pendant cette étude. L'épaisseur de la zone de mesure dépend de la diffusion des espèces dans la couche de polymère pendant l'analyse. Les zones de pénétration et de mesure peuvent être considérées comme constantes dans les conditions d'incubation et d'analyse données et indépendantes de l'épaisseur du film de polymère si celui-ci est homogène. Seules les molécules se trouvant dans le volume à l'intersection des zones de pénétration et de mesure vont donner un signal. Avant d'atteindre le signal maximum, l'épaisseur du film de polymère est sans doute suffisamment faible pour que toutes les molécules qui pénètrent dans le polymère soient détectées à l'électrode. Le signal électrochimique est donc directement lié au nombre de cavités dans lesquelles les molécules peuvent pénétrer. Le signal étant sans doute limité par le nombre de cavités de la zone de pénétration (saturation de tous les sites dans les conditions d'incubation

à 10^{-5} mol/L en 4NT), il augmente avec l'épaisseur du polymère. Une fois que la couche devient plus épaisse, et donc plus grande que les zones de pénétration et de mesure, celles-ci vont se séparer progressivement et la zone d'intersection va se réduire et le signal diminuer (Figure 65). Ces résultats montrent que l'épaisseur de la couche ne doit pas être trop importante pour obtenir un signal électrochimique optimal. De plus, si la couche est trop épaisse l'extraction des molécules modèles après polymérisation est plus difficile.

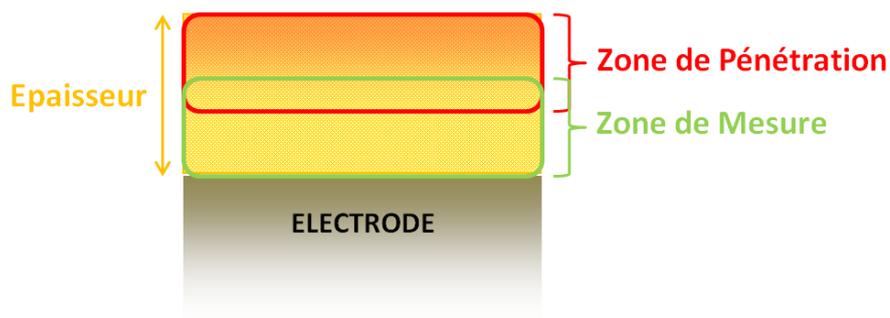


Figure 65 : Schéma représentatif des différents paramètres impliqués dans l'explication de l'évolution du signal en fonction du nombre de cycles de polymérisation.

Le nombre de cycles de polymérisation choisi pour la suite des études a donc été de 20 en voltammétrie cyclique entre -0,1 V et 0,9 V à une vitesse de balayage de 50 mV/s dans le solvant de polymérisation contenant les molécules (Tableau 9). Il est à noter que dans cette étude, la vitesse de balayage utilisée par l'équipe de Gómez-Caballero a été conservée [101], vitesse jouant sur la morphologie du polymère, car les tests préliminaires avaient montré des conditions d'extraction de la molécule cible du polymère acceptables et une certaine stabilité de l'électrode modifiée dans ces conditions.

Tableau 9 : Conditions de polymérisation et d'utilisation du MIP à base d'aniline et d'oPD pour la détection du 4-nitrotoluène. En gras-italique sont les conditions qui ont changé par rapport au Tableau 8.

<i>MODIFICATION D'ELECTRODE</i>					
Solution de polymérisation (EtOH-H₂SO₄ 0,2 mol/L 50-50 v/v)			Polymérisation (50 mV/s)		
<i>Aniline</i>	<i>o-phénylène- diamine</i>	<i>Molécule cible</i>	<i>Potentiel</i>	<i>Nombre de cycles</i>	
121,8 mmol/L	1,2 mmol/L	10 mmol/L	-0,1 à 0,9 V/ECS	20	

<i>UTILISATION DE L'ELECTRODE MODIFIEE</i>		
Bain d'extraction	Bain d'incubation	Méthode de mesure
20 min Eau-Ethanol 60-40 v/v Rinçage EUP	30 min Eau-Ethanol 90-10 v/v + analyte Rinçage EUP	Séchage à l'argon, attente 10 min Chronoampérométrie 0 V de 5 s Voltammétrie cyclique 100 mV/s Electrolyte : H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L

III.1.3 Essais d'optimisation du signal électrochimique

a. Ajout de nanoparticules d'or/Polymérisation en milieu neutre

Afin d'améliorer le transfert électronique et amplifier le signal électrochimique des molécules immobilisées dans le MIP, plusieurs auteurs ont incorporé des nanoparticules d'or dans le polymère [145, 156, 157]. Pour éviter les phénomènes d'agrégation des nanoparticules d'or fonctionnalisées par des ligands citrates, favorisés en milieu acide [158], des essais ont été réalisés afin de voir si la polymérisation du MIP étudié est possible en milieu neutre. Le solvant organique utilisé dans cette étude est l'acétonitrile, l'éthanol employé jusqu'ici étant également connu pour favoriser l'agrégation des nanoparticules d'or [159]. Plusieurs études ont montré la possibilité d'électropolymériser l'aniline en milieu neutre dans un électrolyte LiClO₄ [160, 161].

Afin de limiter au maximum la fraction organique, des tests de solubilité à température ambiante du 4NT ont été réalisés dans un électrolyte LiClO₄ à 0,1 mol/L et 0,5 mol/L pour différentes quantités d'acétonitrile. La solubilisation de 10 mmol/L de 4NT, concentration précédemment utilisée pour fabriquer le MIP, est obtenue pour une fraction volumique d'acétonitrile d'au moins 20%.

Des polymérisations MIP et NIP ont alors été réalisées dans cet électrolyte dans les conditions précédemment optimisées en milieu acide. Le signal de polymérisation est

représenté sur la Figure 66. Le signal du polymère apparaît à son maximum dès le deuxième cycle, il n'y a pas de polymérisation progressive, de plus il diminue ensuite ce qui traduit une passivation. Le signal du polymère à pH neutre est différent de celui obtenu dans les conditions acides, les systèmes réversibles correspondant aux couples décrits dans le paragraphe III.1.1.a.i ne sont pas discernables. Une polymérisation étape par étape couplée à une observation visuelle a montré que dès le 3^{ème} cycle, la couche qui se forme est inhomogène. Au bout de 20 cycles, des globules noirs sont visibles en surface alors qu'une couche fine et homogène était obtenue en milieu acide.

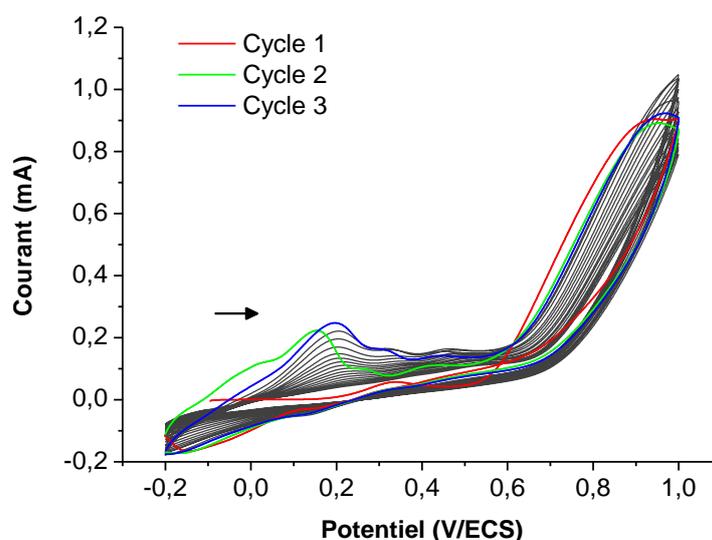


Figure 66 : Signal obtenu lors de la polymérisation en milieu LiClO_4 à 0,1 mol/L avec 20% d'acétonitrile, de 120 mmol/L d'aniline et 1,2 mmol/L d'o-phénylènediamine en présence de 10 mmol/L de 4NT. 20 cycles de Voltammétrie cyclique à 50 mV/s sur électrode de carbone vitreux (\varnothing 3mm).

Des essais de mesure de la solution témoin contenant le 4-nitrotoluène ont néanmoins été réalisés sur MIP et NIP et n'ont donné aucune différence. Les signaux des dérivés nitrés mesurés dans les deux conditions et corrigés par la ligne de base sont représentés sur la Figure 67. Les pics se superposent quasiment parfaitement ce qui indiquerait qu'il n'y a pas de différence entre les deux polymères. La polymérisation trop rapide ne permettrait pas de former des cavités spécifiques. En effet, Peng *et al.* ont montré que la morphologie et la cinétique de formation de la polyaniline étaient dépendante du pH [162]. Il semble donc que la polyaniline telle qu'elle est formée à pH neutre dans LiClO_4 ne soit pas propice à la formation d'une couche fine de MIP.

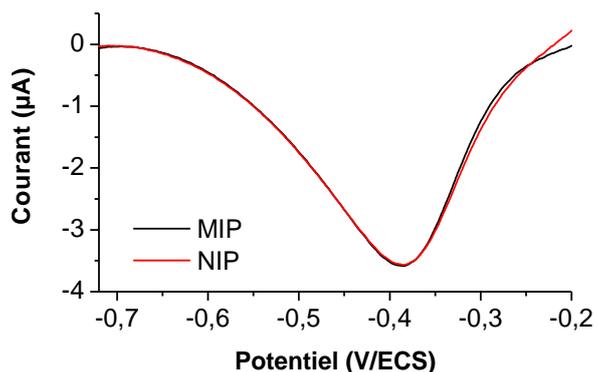


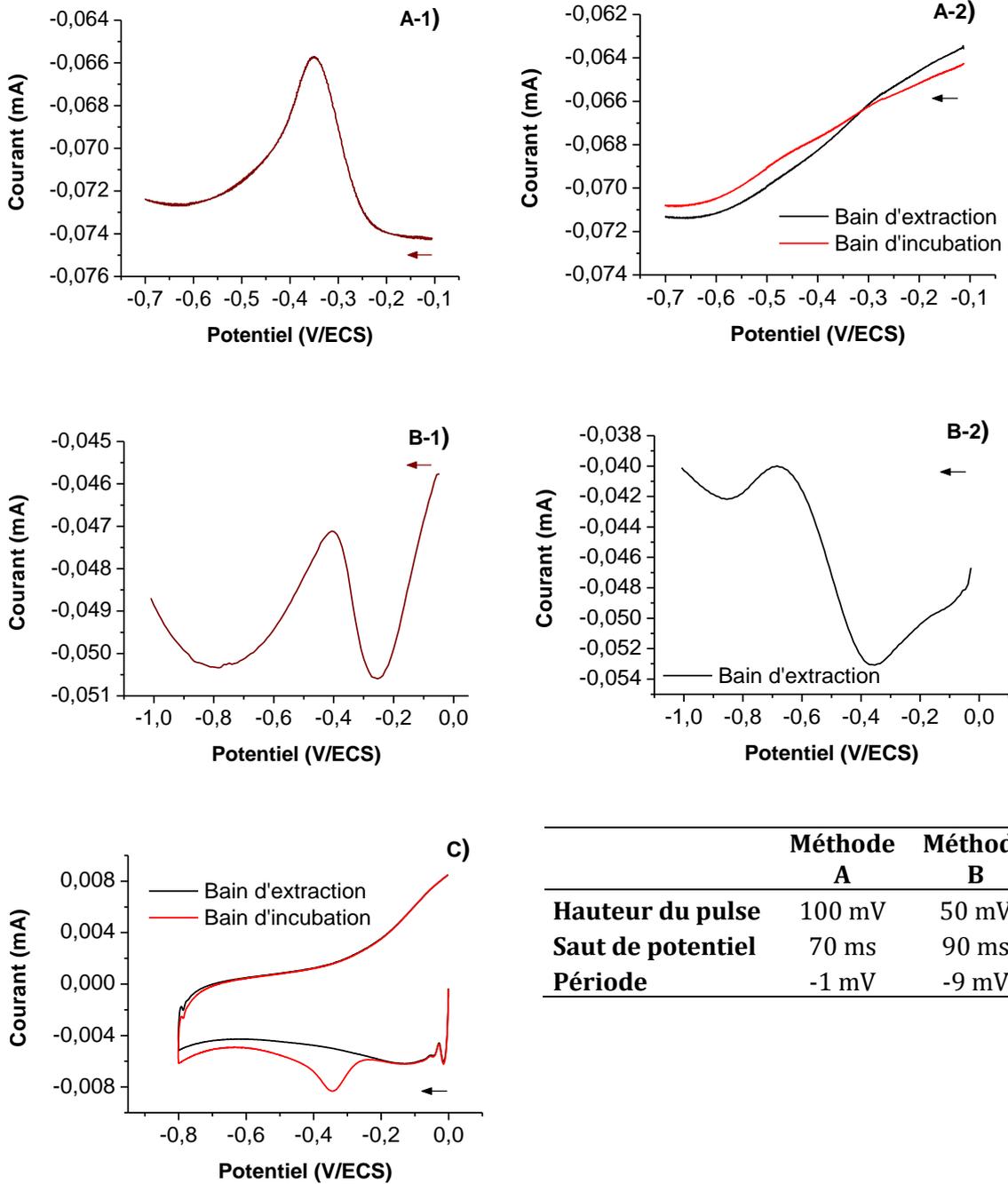
Figure 67 : Comparaison du signal obtenu en voltammétrie cyclique à 100 mV/s pour un MIP et un NIP polymérisés dans les conditions présentées sur la Figure 66 (sans 4NT pour le NIP) et utilisés dans les conditions du Tableau 9 pour la mesure d'une solution de 4NT à 10^{-5} M.

Malgré les problèmes de stabilité connus des nanoparticules en milieu acide, certains auteurs ont réussi à les intégrer dans une matrice polyaniline polymérisée en milieu acide aqueux [163, 164]. Ces travaux pourront être une base à envisager pour incorporer des nanoparticules dans le MIP développé dans cette étude en utilisant l'acétonitrile comme solvant organique, si cela est nécessaire pour la dissolution de la molécule modèle. Des MIPs à base de nanoparticules d'or reliées entre elles par des groupements anilines, polymérisés dans un milieu de pH 7, sont également possibles pour la détection du TNT et permettent d'atteindre des limites de détection très basses [102, 103] (voir chapitre I paragraphe I.2.1b).

b. Utilisation de la SWV

L'utilisation de la voltammétrie à ondes carrées (SWV, *square wave voltammetry*) est intéressante pour l'analyse de traces car elle permet de gommer le courant capacitif afin de ne mesurer que le courant faradique issu des analytes. Afin de pouvoir utiliser cette méthode électrochimique avec les électrodes modifiées par les MIPs, deux programmes de SWV ont été développés. Les différents paramètres de la méthode (période, amplitude, saut de potentiel et zone de mesure) ont été optimisés dans deux situations : pour une électrode non modifiée lors de la détection d'une solution de 4NT (Figure 68-A1, méthode A) et pour une électrode modifiée par un MIP lors d'une détection directe (Figure 68-B1, méthode B), c'est-à-dire sans période d'incubation, d'une solution de 4NT mise dans la cellule d'analyse. Les deux méthodes optimisées ont été ensuite testées pour une mesure sur MIP après bains d'extraction et d'incubation dans la solution témoin à 10^{-5} mol/L. Aucune des deux méthodes n'a donné de résultat concluant : la première montrait une différence entre avant et après l'incubation bien

moins définie que ce qui peut être observé en CV (comparaison Figure 68-A2 et C) et la deuxième donnait une ligne de base très déformée sur la mesure après bain d'extraction (Figure 68-B2).



	Méthode A	Méthode B
Hauteur du pulse	100 mV	50 mV
Saut de potentiel	70 ms	90 ms
Période	-1 mV	-9 mV

Figure 68 : Signaux non traités obtenus pour : la méthode SWV A mesurée directement en solution de 4NT à 10^{-4} mol/L dans H_2SO_4 0,5 mol/L sur électrode nue (A-1) ou sur une électrode modifiée par un MIP et utilisée selon le Tableau 9 avec une solution de 4NT à 10^{-5} mol/L mais mesure SWV (A-2) ; la méthode SWV B mesurée directement en solution de 4NT à 10^{-4} mol/L dans H_2SO_4 0,5 mol/L sur électrode modifiée par un MIP dans les conditions du Tableau 9 (B-1) ou sur une électrode modifiée et utilisée selon le Tableau 9 après le bain d'extraction (B-2) ; une voltammétrie cyclique pour une électrode modifiée et utilisée selon le Tableau 9 avec une solution de 4NT à 10^{-5} mol/L (C). (A-1 et B-1, signal de réduction dont le courant a été inversé par le potentiostat)

Afin de pouvoir utiliser la SWV avec les électrodes modifiées par le MIP, il faudrait essayer d'optimiser directement la méthode sur une électrode modifiée par un MIP après les bains d'extraction puis d'incubation. Chaque mesure prenant environ une heure, optimiser tous les paramètres de la méthode demanderait une étude très longue. Cette étude n'a pas été réalisée dans ce travail car le MIP a été développé pour être appliqué sur un réseau d'électrodes dont l'utilisation passe par une méthode électrochimique spécifique de voltammétrie par échantillonnage (étude développée dans le chapitre IV). La voltammétrie cyclique a donc été gardée comme méthode d'analyse.

c. Optimisation du signal en voltammétrie cyclique

i. Influence du dioxygène

La forte sensibilité au dioxygène des polymères préparés à partir de monomères de type dianiline (paragraphe III.1.1b) nous a amené à considérer la présence de dioxygène pour l'utilisation du MIP à base de polymère Aniline-oPD. En effet, au cours des études préliminaires permettant de mettre en place un premier protocole de synthèse de MIP et d'analyse, il avait été observé que le signal semblait plus intense lorsque la mesure n'était pas faite directement après l'incubation mais en laissant l'électrode sécher à l'air pendant un certain temps. A cette époque, cette observation avait mené au test et à l'ajout d'une étape après l'incubation (Tableau 7) : l'électrode est séchée par un flux d'argon et laissée à l'air pour différents temps avant d'être placée dans la cellule pour la mesure. L'évolution du pic de réduction qui avait été observée est représentée sur la Figure 69. Le signal atteint un maximum après un temps d'attente de 10 min.

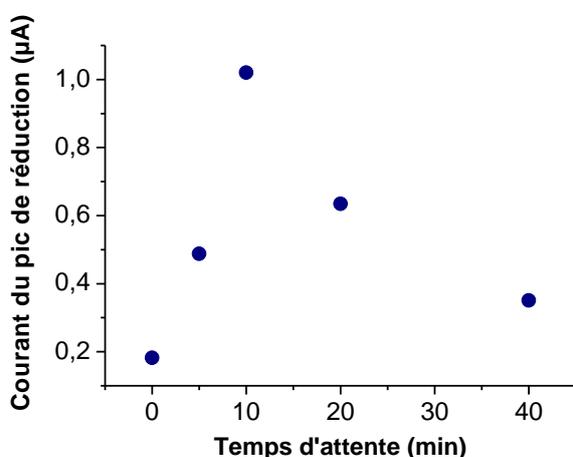


Figure 69 : Evolution de l'intensité de courant du signal d'une solution de 4NT à 10^{-5} mol/L, obtenu sur électrode modifiée, en fonction du temps de séchage à l'air avant la mesure électrochimique, autres conditions de polymérisation et d'utilisation décrites dans le Tableau 7.

En reconsidérant le résultat, cela pourrait s'expliquer, non pas par une meilleure détection du composé nitré, mais par l'accumulation du dioxygène dans la matrice du polymère dont le signal se superpose à celui du composé nitré. Cependant si la matrice est trop sèche, le signal diminue, probablement à cause de la difficulté pour l'électrolyte de pénétrer dans la matrice du polymère sec. Afin de vérifier l'influence de l'oxygène, nous avons comparé les mesures de solutions témoins, sur le MIP optimisé, d'un côté, dans les conditions de mesures définies dans le Tableau 9 avec une étape d'attente de 10 min après incubation et où seul l'électrolyte était dégazé, et de l'autre, pour une mesure avec dégazage des solutions de bains d'incubation et d'extraction avec suppression de l'étape d'attente après incubation (Figure 70). Le signal électrochimique sans dégazage présente un dédoublement du pic qui disparaît avec le dégazage et semble donc correspondre à un signal du dioxygène. Bien que ce phénomène ait dû contribuer au dédoublement décrit dans le paragraphe III.1.1a.ii (Figure 56), il n'explique pas le décalage de potentiel de réduction observé. Le protocole de mesure avec dégazage des bains a donc été retenu dans la suite des expériences.

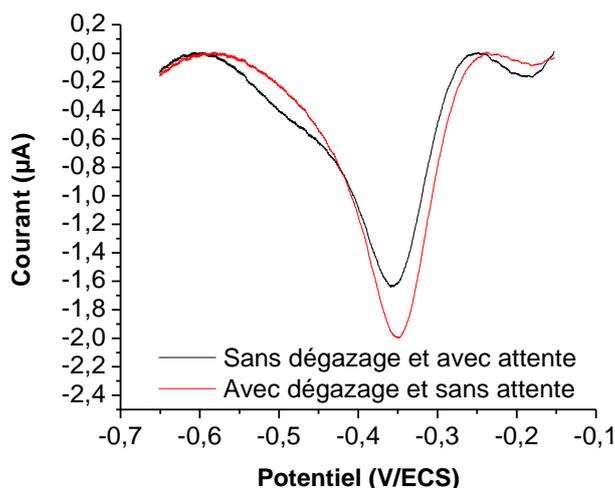


Figure 70 : Comparaison du signal lors de la mesure de la solution témoin (10^{-5} mol/L en 4NT) sur une électrode modifiée et utilisée selon le Tableau 9, dans des conditions où les bains ne sont pas dégazés avant utilisation et une étape d'attente à l'air de 10 minutes est respectée avant la mesure (courbe noire) et des conditions avec dégazage des bains et sans attente (courbe rouge).

ii. Vitesse de balayage

En dépit du fait que la polyaniline soit un polymère conducteur, les études ont montré qu'il pouvait y avoir des zones du polymère où les molécules ne donnent pas de signal électrochimique et qui sont donc en dehors de ce que nous avons précédemment appelé la zone

de mesure. En voltammétrie linéaire, l'épaisseur de la couche de diffusion est inversement proportionnelle à la vitesse de balayage selon l'équation suivante [165]:

$$\delta = \sqrt{\frac{DRT}{nFv}}$$

Avec δ l'épaisseur de la couche de diffusion, D le coefficient de diffusion du composé nitré, R la constante des gaz parfaits, T la température, n le nombre de moles, F la constante de Faraday et v la vitesse de balayage.

Afin d'augmenter l'épaisseur de la couche de diffusion et donc le nombre de molécules emprisonnées pendant l'incubation pouvant être mesurées, des études ont été faites en diminuant la vitesse de balayage avec une électrode modifiée dans les conditions optimisées. La Figure 71-A montre que le courant du pic de réduction du composé nitré, pour la mesure de la solution témoin, évolue linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage. Cela montre que le processus électrochimique est contrôlé par la diffusion des molécules dans la couche.

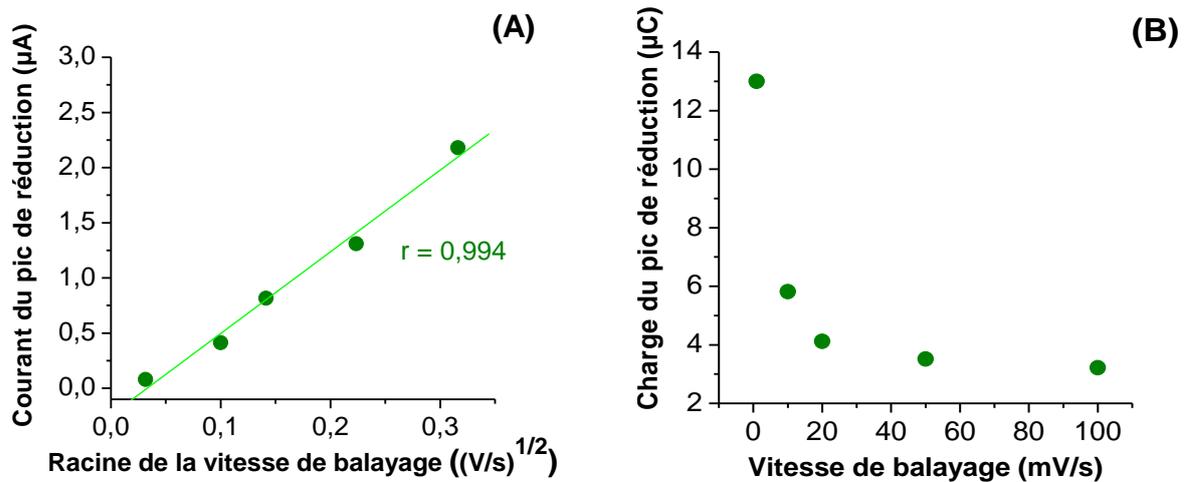


Figure 71 : Evolution du signal de réduction après incubation dans la solution témoin de 4NT à 10^{-5} mol/L en fonction de la vitesse de balayage en voltammétrie cyclique. (A) Evolution du courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. (B) Evolution de la charge en fonction de la vitesse de balayage. Electrode modifiée et utilisée dans les conditions du Tableau 9, sous atmosphère inerte.

La Figure 71-B montre que la charge mesurée augmente lorsque la vitesse de balayage diminue, ce qui est en accord avec une augmentation de l'épaisseur de la couche de diffusion. Il serait donc intéressant d'effectuer les mesures à une vitesse plus faible que celle utilisée jusqu'à présent, à savoir 100 mV/s. Bien qu'elle donne le signal en charge le plus élevé, la vitesse de balayage de 1 mV/s est difficilement envisageable car la mesure devient très longue, 15 min

pour une LV simple entre 0 et -0,8 V et l'intensité de courant devient tellement basse qu'elle ne se distingue pas assez de la ligne de base. Des vitesses de balayage de 10 et 20 mV/s sont donc considérées.

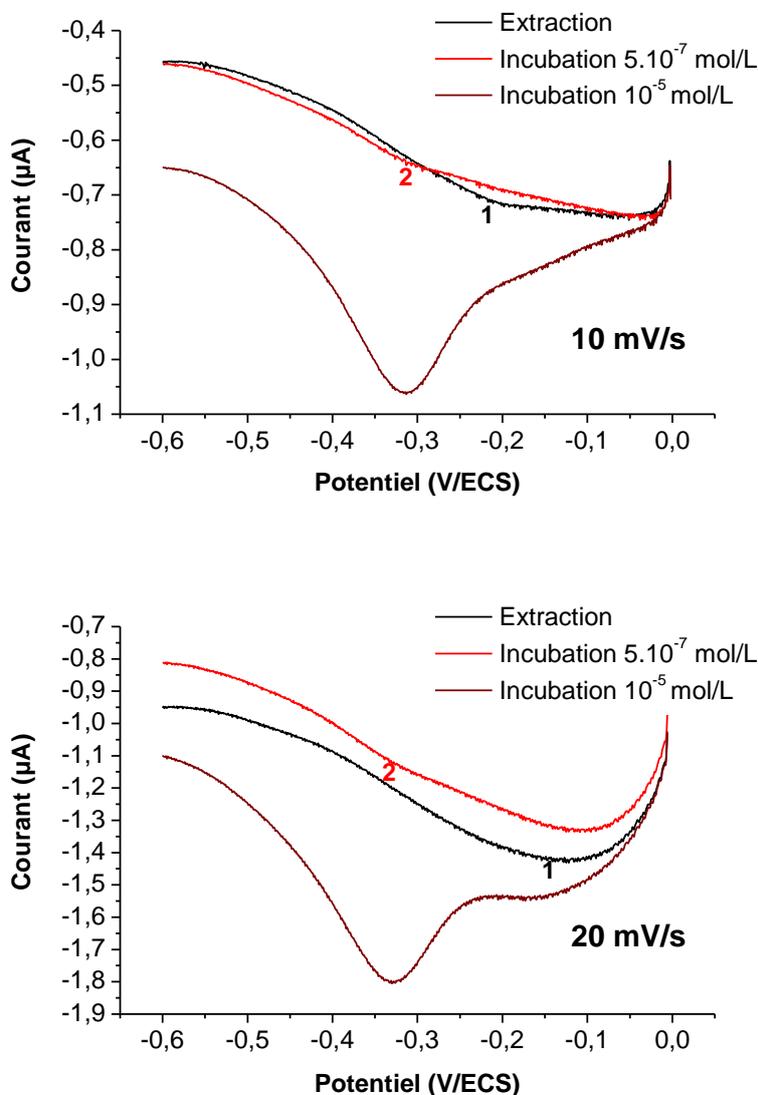


Figure 72 : Comparaison du signal brut obtenu en voltammétrie linéaire à 10 et 20 mV/s pour un blanc, une incubation dans une solution à 5.10^{-7} mol/L et la solution témoin à 10^{-5} mol/L. Electrode modifiée et utilisée dans les conditions du Tableau 9, sous atmosphère inerte.

La Figure 72 montre que, avec ces deux vitesses, un signal visible a pu être obtenu avec une concentration en 4NT de 5.10^{-7} mol/L alors qu'aucun signal n'avait pu être obtenu à 100 mV/s pour l'électrode modifiée utilisée dans cette étude. En revanche, la figure montre également que baisser la vitesse de balayage rapproche le pic de réduction du 4NT (2) du pic de polymère (1). Pour 10 mV/s, ce pic apparaît sur une zone où le blanc après extraction présente une courbure à cause du signal de polymère alors que pour 20 mV/s il apparaît sur une zone

plus plane, permettant une meilleure ligne de base. Une vitesse de balayage de 20 mV/s semble donc la plus adaptée.

Ces études montrent donc que si l'on considère l'aire des pics de réduction du composé nitré pour quantifier le signal électrochimique, l'utilisation d'une vitesse de balayage faible est bien adaptée. Cependant, les signaux obtenus pour 20 et 100 mV/s, respectivement de 4 et 3 μC étant proches, nous avons néanmoins préféré pour cette première étude de travailler à une vitesse de 100 mV/s, ce qui permet de diviser le temps d'analyse par 5.

III.2 Evaluation du capteur

Après les études ayant permis de développer et optimiser les protocoles de synthèse et d'utilisation du MIP sur électrode simple de carbone vitreux, des études d'évaluation et validation du capteur ainsi obtenu ont été menées. Les protocoles issus de l'optimisation sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Conditions finales de polymérisation et d'utilisation du MIP à base d'aniline et d'oPD pour la détection du 4-nitrotoluène.

<i>MODIFICATION D'ELECTRODE</i>				
Solution de polymérisation (EtOH-H₂SO₄ 0,2 mol/L 50-50 v/v)			Polymérisation à 25°C (50 mV/s)	
<i>Aniline</i>	<i>o-phénylène- diamine</i>	<i>Molécule cible</i>	<i>Potentiel</i>	<i>Nombre de cycles</i>
121,8 mmol/L	1,2 mmol/L	10 mmol/L	-0,1 à 0,9 V/ECS	20
<i>UTILISATION DE L'ELECTRODE MODIFIEE</i>				
Bain d'extraction	Bain d'incubation		Méthode de mesure	
20 min Eau-Ethanol 60-40 v/v Rinçage EUP	30 min Eau-Ethanol 90-10 v/v + analyte Rinçage EUP		Chronoampérométrie 0 V de 5 s Voltammétrie cyclique 100 mV/s Electrolyte : H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L	

III.2.1 Comparaison avec un polymère sans empreintes (NIP)

Afin de s'assurer que le signal obtenu est bien dû à des molécules emprisonnées dans des cavités spécifiques du polymère lors de l'incubation et non à des molécules simplement adsorbées, le même protocole de mesure de la solution témoin de 4NT à 10^{-5} mol/L est effectué sur un polymère sans empreintes, un NIP (*Non-imprinted polymer*). Ce polymère est synthétisé en surface d'électrode en suivant le même protocole que pour le MIP mais sans ajouter le 4NT dans le milieu de polymérisation (Tableau 10). La Figure 73 montre les signaux mesurés pour la solution témoin sur un NIP et sur un MIP synthétisés successivement sur une même électrode.

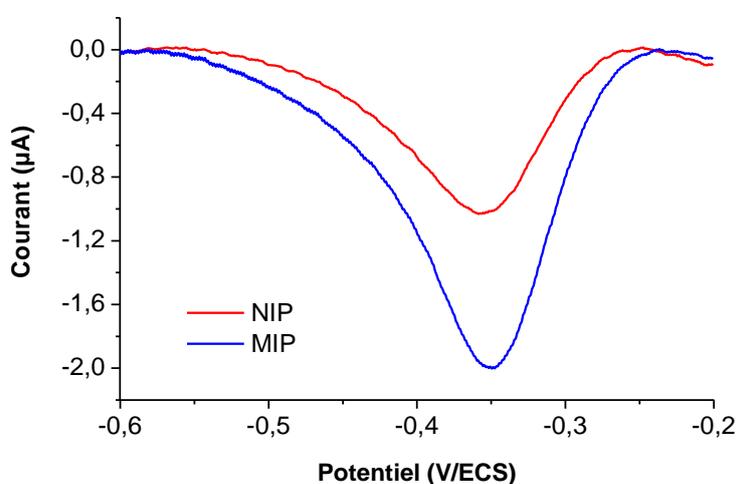


Figure 73 : Comparaison du signal obtenu lors de la mesure de la solution témoin (10^{-5} mol/L en 4NT) sur un NIP et un MIP. Conditions de modification et d'utilisation décrites dans le Tableau 10.

Le signal obtenu sur le NIP est plus faible que celui sur le MIP, ce qui confirme qu'il y a bien un phénomène de cavités permettant une préconcentration spécifique des molécules. Néanmoins le signal du NIP n'est pas nul, il y a donc un autre phénomène qui rentre en jeu, sûrement une adsorption en surface du polymère ou une part de pénétration non spécifique. Le polymère a été choisi car il permettait des interactions faibles avec les composés aromatiques nitrés, l'adsorption en surface n'est donc pas surprenante en particulier pour une incubation réalisée à concentration assez élevée (10^{-5} mol/L). Cependant, ces phénomènes d'interactions en surface ne présentent pas la spécificité attendue pour les MIPs. Ces derniers étant formés avec un large excès de monomères par rapport aux molécules cibles, il existera dans le polymère des zones sans cavités où ces phénomènes seront présents.

Jusqu'à présent, en sortie de bains, l'électrode était simplement rincée à l'eau ultra pure pour enlever le surplus de solution. Afin d'essayer d'éliminer les molécules simplement adsorbées, des essais de rinçages sont faits, après une incubation sur le NIP, avec une solution partiellement éthanolique (eau-éthanol 60/40) ou avec de l'éthanol pur. Le changement de solvant de rinçage n'a pas eu d'impact significatif sur l'intensité de courant mesurée sur NIP. Le rinçage à l'eau est donc gardé pour ne pas risquer de dégrader la matrice de polymère.

III.2.2 Etude de la reproductibilité et répétabilité

La reproductibilité est importante dans cette étude car la modification étudiée a pour but d'être appliquée à un réseau constitué de plusieurs électrodes qui devront être modifiées de manière identique. Afin d'assurer un maximum de reproductibilité des modifications ; un protocole de régénération des électrodes après modification et une vérification de la surface par une analyse en voltammétrie cyclique d'une solution de ferricyanure ont été mis en place. Un bain d'acide nitrique 69% sous agitation douce permet d'enlever tout film organique déposé sur l'électrode, puis l'électrode est rincée à l'eau ultra pure, polie et lavée dans des bains d'eau et d'éthanol sous ultrasons. La qualité de la surface de l'électrode est validée par la mesure de l'intensité de courant et de la différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction d'un signal de ferricyanure (autour de 60 mV pour un système réversible). Malgré ces précautions, il a été observé à plusieurs reprises qu'il n'y avait pas forcément de reproductibilité entre les différentes électrodes, pourtant modifiées dans les mêmes conditions, comme cela peut se voir sur la Figure 74. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les électrodes de carbone vitreux initiales sont fabriquées manuellement au laboratoire et peuvent présenter certaines inhomogénéités entre elles. C'est pourquoi toutes les études de variations de paramètre ont été réalisées sur une même électrode de carbone vitreux régénérée et modifiée à plusieurs reprises.

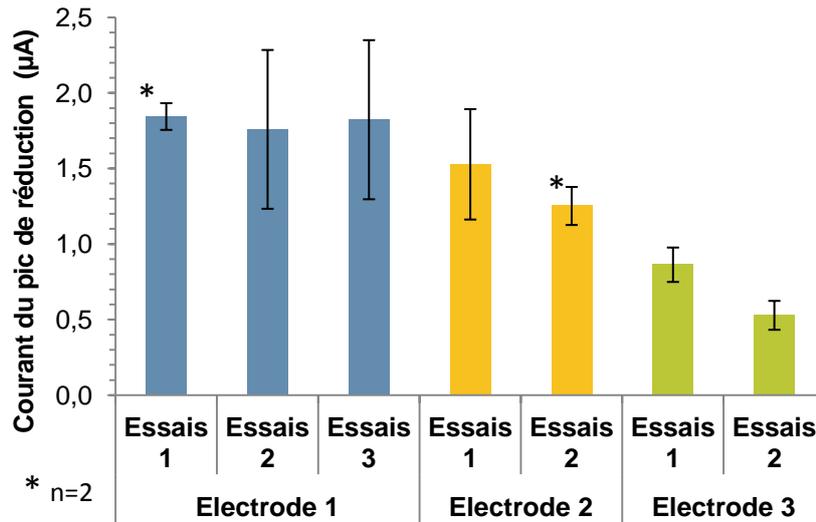


Figure 74 : Courant moyen de n mesures (3 si non précisé) de la solution témoin de 4NT pour différentes répétitions d'une même modification sur plusieurs électrodes de carbone vitreux d'une surface de 3 mm de diamètre. Conditions de modification et d'utilisation décrites dans le Tableau 10.

La Figure 74 montre qu'il semble en revanche que la régénération et le protocole de modification permettent d'obtenir une assez bonne reproductibilité pour une même électrode. Afin d'aller plus loin dans l'étude de la reproductibilité sur une électrode, les résultats d'analyse du 4NT pour 6 modifications faites dans les conditions optimisées sur une même électrode ont été réunis et comparés sur la Figure 75.

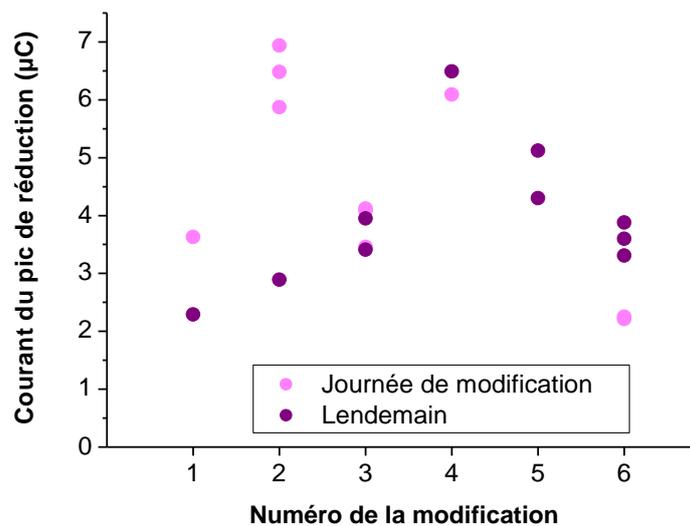


Figure 75 : Ensemble des résultats des mesures de la solution témoin de 4NT à 10^{-5} mol/L réalisées sur 6 modifications faites à l'identique sur une même électrode, dans les conditions optimisées (Tableau 10). Les données sont identifiées selon la modification et le jour de la mesure, celui de la modification ou le lendemain après une nuit à l'air.

L'ensemble des mesures de la solution témoin représentées sur la Figure 75 donne un écart type relatif de 35%. Cet écart peut éventuellement être expliqué par le polissage intervenant dans le protocole de régénération de surface entre deux modifications, qui est manuel et donc peu homogène d'une fois à l'autre. Ces problèmes de reproductibilité devraient être moins importants sur les réseaux d'électrodes, car les surfaces sont faites pour être rigoureusement identiques et ne subiront pas de polissage. De plus les électrodes du réseau seront modifiées simultanément, ce qui diminuera le risque de variations des conditions extérieures. Un manque de reproductibilité entre les réseaux est moins problématique car le capteur final ne sera constitué que d'un réseau modifié une fois.

Par ailleurs, un problème de stabilité de la modification, pendant la nuit, a pu être noté sur certaines électrodes modifiées (exemples : numéro 2 et 6, Figure 75). En effet, d'un jour à l'autre le signal augmente significativement sur certaines électrodes modifiées et diminue sur d'autres. Une étude plus approfondie de répétabilité a été menée en répétant la mesure de la solution témoin pour une même électrode modifiée. Cette étude a été menée sur 3 modifications de la même électrode. Les mesures obtenues sur trois jours pour l'une d'entre elles sont représentées sur la Figure 76.

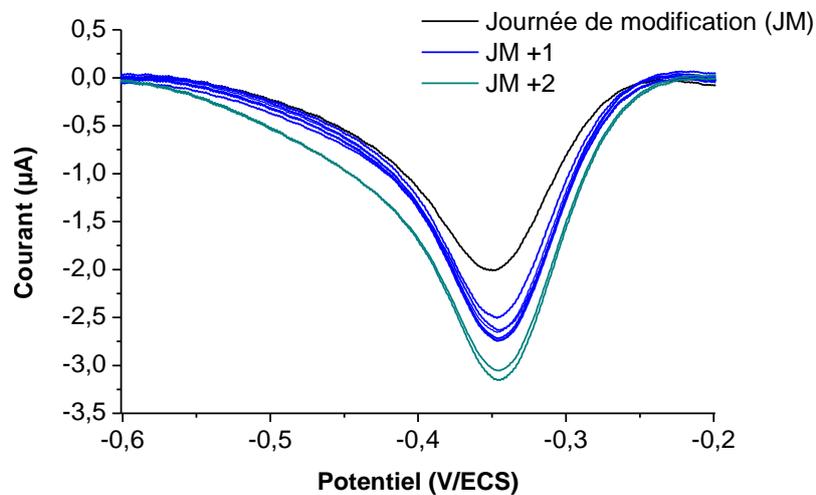


Figure 76 : Signaux de 4NT obtenus pour la répétition, sur trois jours consécutifs, de mesures de la solution témoin (10^{-5} mol/L de 4NT) sur une électrode modifiée et utilisée dans les conditions décrites dans le Tableau 10.

Le comportement est le même pour les 3 essais. Des variations non systématiques mais parfois assez importantes sont observées d'un jour à l'autre. Ces résultats soulignent l'importance du stockage de l'électrode. Dans cette étude, les électrodes ont été stockées à l'air. Cependant, d'autres protocoles de stockage de l'électrode par exemple dans l'eau, en solution

tampon ou sous argon pourraient permettre une meilleure répétabilité des signaux sur plusieurs jours d'utilisation. Il est important de souligner que, à partir d'un certain nombre de répétitions, la mesure de vérification effectuée après le bain d'extraction montrait un signal persistant dans la zone de potentiel de réduction du 4NT, qui ne disparaissait pas malgré plusieurs répétitions du bain d'extraction. Ce phénomène est arrivé au bout du deuxième ou troisième jour après modification, soit après une quinzaine de mesures, il s'accompagne d'une baisse significative du signal et marque la fin de l'utilisation de cette électrode modifiée. L'électrode doit être régénérée et modifiée à nouveau.

Comme cela peut se voir sur la Figure 76, et a été confirmé lors des autres essais, une bonne répétabilité des mesures est cependant obtenue au cours d'une même journée. Dans certains cas, il a cependant été nécessaire d'exclure la toute première mesure de la journée, après que l'électrode ait passé une nuit à l'air. Les 6 mesures de la journée JM+1, représentées sur la Figure 76, présentent un coefficient de variation de 4% sur la mesure de la charge.

Au vue de ces résultats, par la suite, toutes les mesures nécessitant une comparaison des signaux sont effectuées au cours d'une même journée avec la même électrode modifiée. Certaines électrodes ont cependant pu être utilisées plusieurs jours, lorsque la répétabilité du signal électrochimique d'une journée à l'autre a bien été validée.

III.2.3 Courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage a donc été réalisée dans les conditions optimales de polymérisation et de mesure développées au cours des études (Tableau 10). Afin d'être sûr de la stabilité de la modification, toutes les mesures ont été faites en une journée et une seule mesure a été faite pour 6 concentrations différentes. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 77.

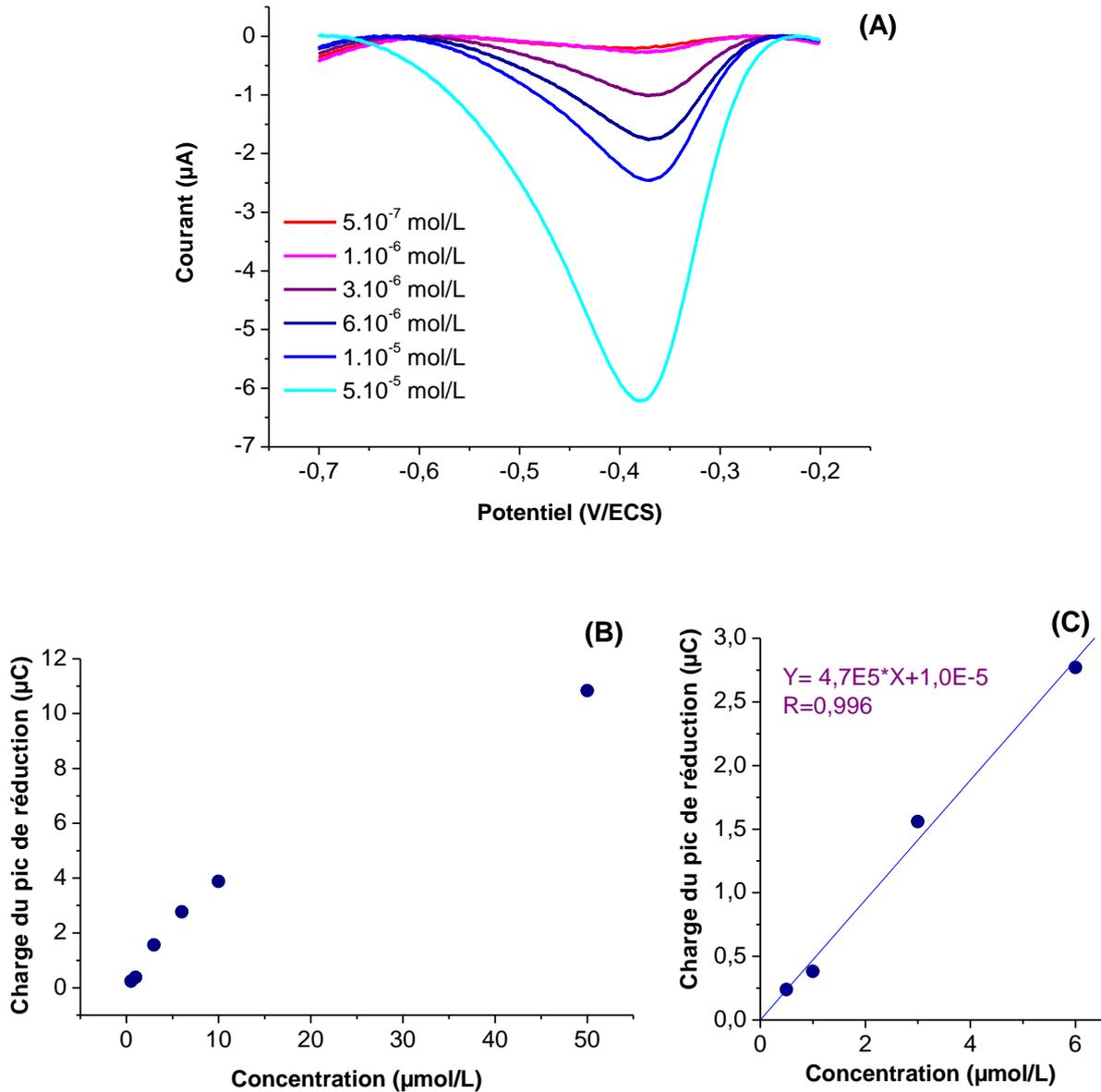


Figure 77 : Courbe d'étalonnage pour la détection du 4NT obtenue sur électrode modifiée par un MIP aniline-oPD synthétisé et utilisé dans les conditions optimisées (Tableau 10) : (A) Voltammogrammes pour chaque concentration, (B) Courbe d'étalonnage en charge du pic de réduction et (C) agrandissement de la courbe sur les basses concentrations.

La Figure 77-B montre que l'évolution du signal n'est pas linéaire sur toute la gamme de concentration testée : une courbure est visible dès 10^{-5} mol/L. Ce phénomène reflète une saturation progressive des cavités dont le nombre est limité. La Figure 77-C montre cependant que les premiers points de la gamme laissent deviner une gamme de linéarité entre 5.10^{-7} et 6.10^{-6} mol/L, soit autour des basses concentrations. Le capteur pourra donc être considéré comme linéaire dans les gammes d'intérêt pour l'analyse environnementale de traces. Etant

difficile d'estimer l'erreur sur le blanc avec la mesure de charge, les limites de quantification et de détection théoriques ont été calculées à partir des mêmes courbes exprimées en intensité de courant. La méthode utilisée pour le calcul de la limite de détection est la même que celle décrite dans le chapitre II, paragraphe II.2.1. L'erreur sur le blanc est calculée sur les mesures réalisées après les bains d'extraction effectués avant chaque incubation : $\sigma = 0,109 \mu\text{A}$ ($n=6$). La limite de détection est donc la concentration pour laquelle le signal est de $St = 3\sigma$. Elle est estimée à $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. La limite de quantification, concentration pour laquelle $St = 10\sigma$ [129], est de $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$. La limite de détection obtenue reste assez haute par rapport à d'autres MIPs décrits dans la littérature. L'article de référence utilisé pour cette étude obtient, pour le 4,6-dinitro-*o*-crésol, une limite de détection de $2,01 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ [101], soit 5 fois inférieure, mais l'équipe de Riskin, en utilisant un MIP pour le TNT à base de nanoparticules d'or fonctionnalisés a obtenu une limite de détection jusqu'à $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$ [103]. La limite de détection obtenue dans cette étude pourrait être améliorée lors du passage au TNT. En effet, comme le TNT possède plus de groupements nitrés que le 4NT, en plus d'augmenter le nombre d'électrons échangés, son cycle aromatique est davantage déficient en électrons et pourrait donner de meilleures interactions avec le polymère, comme cela a pu être montré sur d'autres MIPs à base de dérivés d'aniline [103]. Le développement de l'utilisation de nanoparticules et le passage au réseau pourront également permettre de diminuer la limite de détection, pour passer, par exemple, en dessous de la limite de concentration en TNT conseillée par l'EPA dans l'eau du robinet de $2,5 \mu\text{g/L}$ soit $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$ [8].

III.2.4 Adaptation au 2,4-dinitrotoluène

Afin de se rapprocher de la molécule visée dans l'application finale, le 2,4,6-trinitrotoluène, TNT, des essais de MIP ont également été réalisés avec le 2,4-dinitrotoluène, 2,4DNT. Une étude rapide a permis de vérifier si l'optimisation faite sur le 4-nitrotoluène était toujours valable avec la molécule possédant un groupement nitré supplémentaire.

Dans un premier temps, le polymère a été réalisé et utilisé dans les conditions précédentes (Tableau 10). Seule la nature de la molécule cible a été changée dans la solution de polymérisation et dans la solution à mesurer. Une première mesure après incubation dans une solution témoin, toujours à 10^{-5} mol/L mais en 2,4DNT, a montré que l'électrolyte utilisé jusqu'alors, soit H_2SO_4 $0,5 \text{ mol/L}$, ne convenait plus. En effet, le 2,4DNT présente deux pics de réduction à $-0,25$ et $-0,35 \text{ V}$, correspondant à la réduction des deux groupements NO_2 (Figure

78). Le premier pic de réduction est proche de celui du polymère. Pour améliorer la résolution, d'autres électrolytes à différents pH ont été testés : H_2SO_4 0,05 mol/L et un tampon phosphate 0,5 mol/L à pH 7. En effet, la réduction des groupements nitrés impliquant des ions H^+ , le potentiel du signal va varier avec le pH avec un décalage de 60 mV par unité de pH. En revanche, la réduction du polymère à ce potentiel ne faisant pas intervenir de proton son potentiel ne variera pas. Les voltammogrammes obtenus dans les trois électrolytes sont représentés sur la Figure 78.

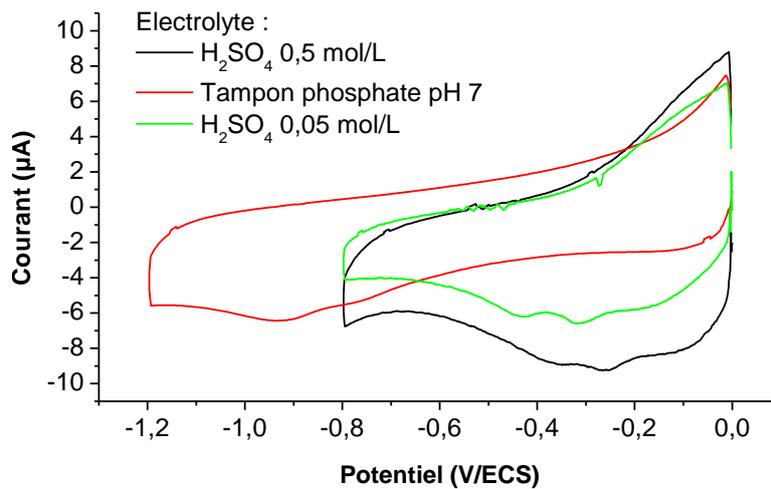


Figure 78 : Voltammogrammes obtenus à 100 mV/s sur MIP dans différents électrolytes après une incubation de 30 min dans une solution témoin de 2,4DNT à 10^{-5} mol/L. Synthétisé et utilisé dans les conditions du Tableau 10 avec du 2,4DNT à la place du 4NT.

En tampon phosphate le signal est très étalé et moins bien défini, bien que tout à fait séparé du pic de réduction du polymère. L'électrolyte H_2SO_4 dilué par 10, semble donner des pics bien définis, c'est-à-dire séparés du signal du polymère et pas trop étalés. Pour la suite de l'étude, nous avons donc choisi comme électrolyte H_2SO_4 0,05 mol/L.

Des études rapides ont été effectuées pour optimiser les deux principaux paramètres, à savoir le ratio de monomères et le nombre de cycles de polymérisation. Pour cela des mesures autour des conditions choisies pour le 4NT sont testées avec le 2,4DNT. Les conditions d'analyse ne sont cependant pas identiques car l'électrode n'est plus la même que pour les anciennes études et l'électrolyte de mesure a changé. Afin de pouvoir néanmoins comparer les résultats obtenus avec le 4NT et le 2,4DNT entre eux, la Figure 79 montre des valeurs normalisées par la valeur maximale. Les résultats sont similaires pour le suivi des réductions des deux groupements nitrés du 2,4DNT, les résultats obtenus pour le pic au potentiel le plus élevé sont donnés ici.

Les évolutions du signal en fonction du ratio de monomère et du nombre de cycles de polymérisation sont assez similaires pour les deux analytes. Pour le nombre de cycles, le maximum de signal est également obtenu pour 20 cycles. Et pour le ratio une augmentation suivie d'un plateau est également observée. Cependant, ce plateau semble commencer à un ratio aniline/oPD un peu plus élevé, autour de 120, que pour le 4NT, obtenu à 100. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le 2,4DNT est une molécule plus volumineuse que le 4NT. Il serait donc nécessaire d'avoir une moins forte réticulation, soit une maille de polymère plus large, pour que la molécule puisse pénétrer jusqu'aux cavités.

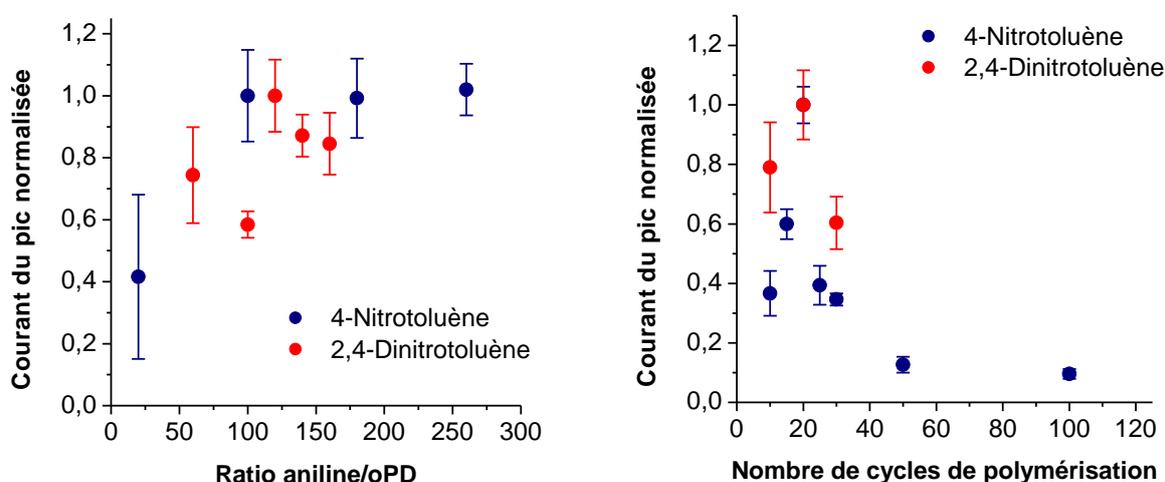


Figure 79 : Comparaison de l'évolution du signal de réduction entre la modification avec le 4NT et le 2,4DNT après incubation dans une solution à 10^{-5} mol/L de la molécule correspondante en fonction du ratio aniline/oPD et du nombre de cycles de polymérisation. Résultats normalisés par la valeur maximale. Courbes du 4NT issues de la Figure 63 et la Figure 64. Conditions de modification et d'utilisation pour le 2,4DNT telles que décrites dans le Tableau 10 sauf pour le paramètre étudié et une détection en H_2SO_4 0,05 mol/L.

Les résultats pour le 2,4DNT ont montré que, une fois l'électrolyte adapté, les paramètres optimisés restaient proches de ceux utilisés avec le 4NT. Cela semble indiquer que l'adaptation du capteur développé au TNT sera réalisable et qu'il ne sera pas nécessaire de refaire toute l'optimisation.

Conclusions

Ces études sur électrode de carbone ont permis un premier développement et la validation d'un protocole de modification d'électrode par un MIP à base d'aniline réticulé par de l'*o*-phénylènediamine pour la détection d'analogues de TNT. A l'aide de la mise en place de protocoles de mesure adaptés, basés sur une étape de lavage du MIP par extraction des molécules et une étape d'incubation dans la solution à mesurer, certaines conditions de fabrication du polymère ont pu être optimisées afin d'obtenir le meilleur signal pour une solution d'analyte témoin. Le choix des monomères, le ratio monomère/réticulant ainsi que le nombre de cycles de polymérisation ont ainsi été évalués. D'autres paramètres pourraient encore être étudiés tels que la concentration en molécules modèles, la vitesse de balayage lors de l'électropolymérisation, la température ou la concentration totale en monomères. Les études pourraient également être menées plus loin en optimisant les conditions d'analyse électrochimique ou à l'aide d'une étude plus systématique du protocole d'incubation. La durée et le contrôle de la température des bains pourraient être étudiés plus précisément pour des résultats plus intenses, une durée du protocole de mesure plus courte et une meilleure répétabilité. Ces travaux ont pu souligner l'importance du nombre de paramètres à considérer pour la préparation de MIPs par électropolymérisation afin d'optimiser le capteur et d'assurer une bonne reproductibilité des mesures. Une limite de détection de $1,1 \cdot 10^{-6}$ mol/L du 4NT a pu cependant être atteinte dans ces premières conditions de modification d'électrode par un MIP et d'utilisation du capteur obtenu.

Cette étude sur support simple a été menée pour obtenir une preuve de concept de l'utilisation de ce MIP pour l'analyse d'analogues du TNT. La présence des cavités a été validée en comparant avec le signal obtenu sur un polymère sans empreintes. Les études effectuées après optimisation sur le 2,4DNT ont montré une adaptation rapide des protocoles de modification et d'analyse, ce qui indique que l'adaptation au TNT devrait également être envisageable. Une attention particulière a été portée sur les conditions de reproductibilité et de répétabilité des signaux obtenus, afin de définir clairement le cadre d'utilisation des électrodes modifiées. Ces premiers résultats vont permettre d'appliquer directement des protocoles de modification, d'extraction et d'incubation à un réseau d'électrodes afin de mettre en évidence l'intérêt du système d'analyse original développé au laboratoire.

Partie expérimentale

Réactifs et matériels

L'acide nitrique 69%, l'acide sulfurique 95% et l'éthanol absolu ont été achetés chez VWR Chemicals. Le ferricyanure de potassium 99+% et l'aniline 99% viennent d'Acros Organic, l'acide phosphorique de Panreac Chimica, la soude 98% d'Alfa Aesar et le 4-nitrotoluène 99% de Janssen Quimica. L'*o*-phénylènediamine et le 2,4-dinitrotoluène 99% ont été fournis par Sigma-Aldrich. L'aniline a été distillée sous pression réduite et stockée sous atmosphère d'argon au congélateur avant utilisation. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées dans de l'eau ultra pure (EUP) obtenue par un appareil Simplicity UV de Millipore.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées sur un Potentiostat BioLogic SP-50, avec un système à 3 électrodes, l'électrode de travail était une électrode de carbone vitreux (\varnothing 3mm) dans un tube en verre (\varnothing 6mm) fabriquée au laboratoire, la contre électrode un fil de platine et l'électrode de référence une électrode au calomel saturé, toutes deux fournies par Radiometer Analytical. Le traitement des données a été réalisé sur le logiciel du potentiostat EC-lab ainsi que le logiciel de traitement Origin.

Protocole de régénération des électrodes

Si l'électrode a précédemment subi une modification, elle est placée dans un bain d'acide nitrique 69% sous agitation sur plateau rotatif à 50 tr/min. Après un bain dans l'EUP sous ultrasons pour rincer l'acide, la surface est polie sur feuille grain 1200 puis 4000 jusqu'à l'obtention d'une surface miroir. Un blanc électrochimique est mesuré dans un électrolyte H₂SO₄ 0,5 mol/L pour s'assurer que toute modification a été enlevée. L'électrode est ensuite placée dans deux bains de 5 min sous ultrasons, éthanol absolu puis EUP. La qualité de la surface obtenue est ensuite testée en mesurant le signal électrochimique d'une solution à 10⁻³ mol/L en ferricyanure de potassium dans un tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2. Si nécessaire le protocole est repris à partir du polissage de l'électrode.

Modification d'électrode

Dans l'électrolyte de polymérisation, Ethanol-H₂SO₄ 0,2 mol/L 50/50 (v/v), sont dissous successivement la molécule cible, 4NT ou 2,4DNT selon l'étude, l'oPD puis l'aniline (ou autres monomères). Lors de la fabrication de NIP, seuls les monomères sont placés en solution. La solution est rigoureusement dégazée par barbotage d'argon dans une cellule électrochimique

placée dans un bain à 25°C. L'électrode à modifier est placée dans deux bains de 5 min sous ultrasons, éthanol absolu puis EUP, avant d'être placée dans la cellule pour la polymérisation. Après le protocole d'électropolymérisation par voltammétrie cyclique entre -0,1 V et +0,9 V à 50 mV/s, l'électrode est sortie, rincée à l'EUP et séchée à l'argon. Une première mesure est effectuée par voltammétrie cyclique dans l'électrolyte de mesure (H_2SO_4 0,5 mol/L ou 0,05 mol/L) pour vérifier la qualité du signal et réduire une grande quantité de molécules modèles. L'électrode est séchée et laissée à l'air au moins une heure.

Mesure de solution de dérivé nitrés

La mesure se fait en deux étapes, une étape de lavage pour extraire toute molécule restant de la polymérisation ou de la mesure précédente.

- **Extraction:** L'électrode est placée en suspension dans un bain EUP-éthanol absolu 60-40 v/v préalablement dégazé. Elle y est laissée 20 min sous agitation sur plateau rotatif à 50 tr/min. Elle est ensuite placée dans une cellule contenant l'électrolyte de mesure pour une mesure en CV entre 0 V et -0,8 V à 100 mV/s après une CA initiale de 5 s à 0 V. Le bain est répété jusqu'à ce que la mesure ne montre pas de signal dans la zone de détection (molécule modèle, non mesurée précédemment et ayant migré, dioxygène après une nuit à l'air).
- **Incubation:** L'électrode est placée en suspension dans la solution à mesurer, réalisée par dissolution de l'analyte dans un solvant EUP-Ethanol absolu 90-10 v/v et dégazée. L'incubation est faite sous agitation sur plateau rotatif à 50 tr/min pendant 30 min. L'électrode est ensuite sortie et rincée à l'EUP. Selon les études elle peut être séchée à l'argon et laissée à l'air avant d'effectuer la mesure électrochimique comme après le bain de d'extraction.

Chapitre IV - Fonctionnalisation d'un réseau d'électrodes par un polymère à empreintes moléculaires

Introduction

La polarographie sur goutte tombante de mercure a longtemps été utilisée car, en plus des avantages que présentait l'électrochimie sur mercure (grande surtension permettant des analyses à bas potentiels, formation d'amalgame avec des métaux pour des redissolutions anodiques très sensibles), elle permettait le renouvellement de la solution au voisinage de l'électrode et de la surface de l'électrode tout au long de la mesure [166-170]. Afin de garder les atouts d'une telle méthode mais de limiter les désavantages, tels que la toxicité du mercure ou la complexité du dispositif [53], notre équipe de recherche a développé une méthode de voltammétrie par échantillonnage basée sur l'utilisation d'un réseau d'électrodes [14, 171]. Un tel système pourra facilement être utilisé dans un système analytique miniaturisé et portable.

La voltammétrie par échantillonnage est une méthode permettant de tracer point par point une courbe intensité-potentiel. Dans le cas d'un réseau, sur chaque électrode est appliqué un saut de potentiel, à partir d'un potentiel où l'on sait que le courant est nul jusqu'au potentiel désiré. A partir du saut, la réponse en courant est enregistrée en chronoampérométrie. En récupérant la valeur du courant à un temps donné pour chaque électrode, il est possible de retracer une courbe I-E, tel que cela est représenté sur la Figure 80. La technique de voltammétrie par échantillonnage appliquée au réseau sera désignée EASCV (*Electrode Array Sampled Current Voltammetry*).

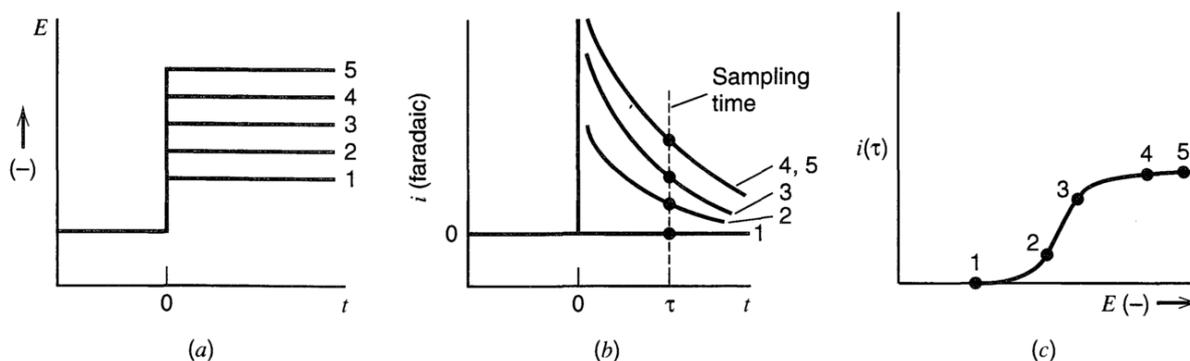


Figure 80 : Principe et étapes de la voltammétrie par échantillonnage : (a) différents sauts de potentiels appliqués sur chaque électrode, (b) courbes en chronoampérométrie obtenues pour chaque potentiel, temps d'échantillonnage τ , (c) courbe intensité-potentiel retracée en prenant $i(\tau)$ pour chaque potentiel. Issu de l'ouvrage de Bard [53].

Le profil est similaire à ce qui peut être obtenu sur électrode tournante car l'utilisation d'une nouvelle électrode pour chaque point supprime l'appauvrissement de la solution autour de la surface qui a lieu en voltammétrie linéaire au fur et à mesure de l'analyse. Le plateau

obtenu correspond au courant limite de diffusion et est proportionnel à la concentration d'espèces électroactives en solution. L'utilisation de chronoampérométries échantillonnées à des temps courts peut permettre d'atteindre des intensités plus hautes qu'en voltammétrie linéaire et de limiter l'importance du courant capacitif qui décroît plus vite que le faradique. A titre d'exemple, l'utilisation d'un réseau d'électrodes, pour la détection par redissolution anodique du plomb, a permis d'atteindre des intensités de courant 300 fois plus élevées qu'avec les techniques classiques en voltammétrie linéaire [172]. De plus, l'électronique nécessaire à l'application d'un potentiel fixe est plus simple que pour une rampe de potentiel ce qui rend le système plus facilement miniaturisable.

Le renouvellement de la surface de l'électrode va également permettre de s'affranchir des problèmes de passivation d'électrode qui pourraient résulter des réactions électrochimiques ayant lieu pendant la mesure. Par exemple, certains produits de réaction peuvent s'adsorber en surface [173], certaines molécules peuvent même former des radicaux qui vont venir se lier sur la surface de l'électrode [174] ou d'autres peuvent former des oligomères ou polymères en surface [175]. La méthode a notamment été adaptée avec succès pour une détection linéaire du phénol, connu pour former des oligomères après son oxydation [175], jusqu'à des concentrations de 10^{-2} mol/L sans passivation [176].

Un intérêt supplémentaire du réseau par rapport aux gouttes de mercure tombantes est qu'il est possible de fonctionnaliser la surface. La reproductibilité de la méthode de modification est cependant très importante afin de fonctionnaliser uniformément toutes les électrodes. La fonctionnalisation de réseaux d'électrodes par un polymère à empreintes moléculaires, à base de dérivé de polyaniline, pour des molécules analogues au TNT, tel qu'il a été développé dans le chapitre III, a été étudiée pour la première fois dans ce travail. La polymérisation et la méthode d'utilisation par un protocole de deux bains restent les mêmes (Tableau 11). Après le choix du réseau et le développement d'une méthode EASCV adaptée, le capteur obtenu est testé en termes de stabilité et de sélectivité, et une courbe d'étalonnage a été établie.

IV.1 Modification du réseau d'électrodes par un MIP

Les toutes premières études nécessaires à l'adaptation de la méthode MIP sur réseau ont été faites avec les conditions optimisées pour le 4-nitrotoluène, puis rapidement les études ont été menées sur le MIP pour le 2,4-dinitrotoluène. Le Tableau 11 résume les paramètres de modification et d'utilisation du MIP dans les deux cas.

Tableau 11 : Premières conditions de modification et d'utilisation d'un réseau d'électrodes par un MIP à base de polyaniline spécifique au 4-nitrotoluène ou au 2,4-dinitrotoluène.

<i>MODIFICATION D'ELECTRODE</i>					
	Solution de polymérisation (EtOH-H₂SO₄ 0,2 mol/L 50-50 v/v)			Polymérisation (50mV/s)	
	<i>Aniline</i>	<i>o-phénylène- diamine</i>	<i>Molécule cible</i>	<i>Potentiel</i>	<i>Nombre de cycles</i>
4-nitrotoluène	121,8 mmol/L	1,2 mmol/L	10 mmol/L	-0,1 à 0,9 V/ECS	20
2,4- dinitrotoluène	122,7 mmol/L	1,0 mmol/L	10 mmol/L		
<i>UTILISATION DE L'ELECTRODE MODIFIEE</i>					
	Bain d'extraction	Bain d'incubation		Méthode de mesure	
4-nitrotoluène et 2,4- dinitrotoluène	20 min Eau-Ethanol 60-40 v/v Rinçage EUP	30 min Eau-Ethanol 90-10 v/v + analyte Rinçage EUP		Voltammétrie cyclique 100 mV/s H ₂ SO ₄ 0,05 mol/L	

IV.1.1 Choix du réseau d'électrodes

Des réseaux d'électrodes en or obtenus par photolithographie ont été développés dans l'équipe Satie de l'ENS Rennes et l'IETR au cours d'une collaboration avec notre laboratoire (Figure 81-A). Le protocole de fabrication a permis de bien contrôler la taille et la reproductibilité des électrodes du réseau [172]. Afin de savoir si ces réseaux peuvent être modifiés par le protocole de formation de MIP développé dans le chapitre précédent, des premiers tests ont été réalisés sur électrode unique d'or de géométrie identique à celle de l'électrode en carbone vitreux utilisée lors du développement de la modification.

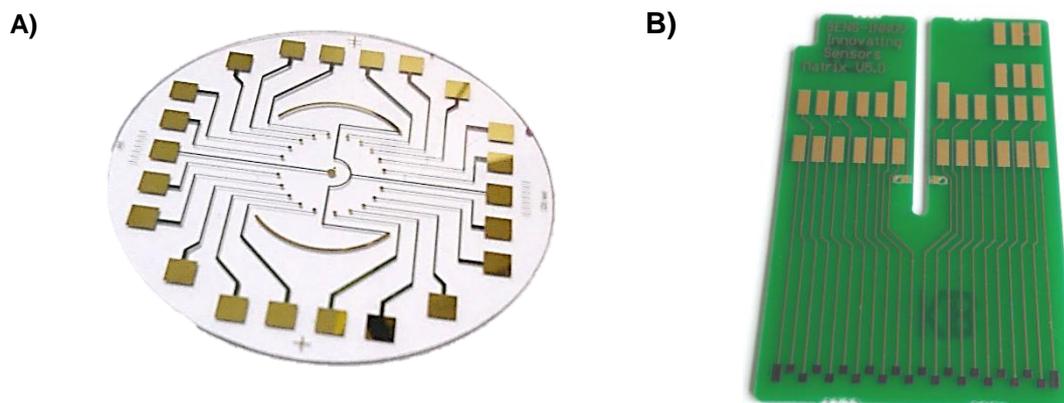


Figure 81 : Réseaux d'électrodes : (A) Réseau d'or fabriqué dans les laboratoires de l'ENS Rennes et l'IETR en collaboration avec l'équipe MaCSE de Rennes et (B) Réseau d'électrodes de carbone fabriqué par la société Atlantec.

L'étude de l'électrode d'or modifiée par un MIP spécifique au 4-nitrotoluène (conditions du Tableau 11) a montré que la présence à un potentiel assez haut du front de réduction de l'eau dans H_2SO_4 0,5 mol/L allait poser un problème pour la détection de la molécule nitrée. En effet, il peut être observé sur la Figure 82-A, que le signal obtenu pour une matrice MIP sur or, après extraction de toute molécule de 4-nitrotoluène, présente le front de réduction de l'eau directement après un pic vers -0,22 V qui correspond au signal du polymère. A titre comparatif, les signaux après extraction et après incubation dans une solution à 10^{-5} mol/L obtenus sur carbone vitreux modifié sont également représentés. La ligne de base et la faible fenêtre de détection obtenue dans un électrolyte H_2SO_4 0,5 mol/L sur or modifié ne permettent donc pas d'observer correctement la réduction du groupement NO_2 . Afin de tenter de contourner ce problème des électrolytes de différents pH ont été testés afin de décaler la limite de potentiel inférieure. La Figure 82-B montre que le problème reste le même pour un électrolyte acide sulfurique à 0,05 mol/L. En effet, après incubation dans une solution de 4-nitrotoluène, un courant de réduction semble apparaître sur la fin du signal du polymère, mais le signal n'est pas suffisamment résolu pour pouvoir être quantifié précisément.

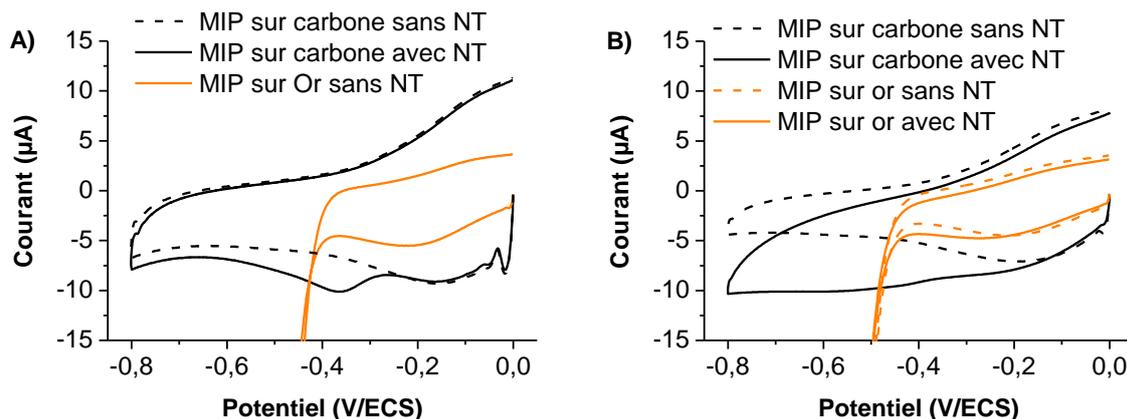


Figure 82 : Comparaison des voltammogrammes sur électrodes d'or ou de carbone vitreux (\varnothing 3 mm) modifiées et utilisées selon les conditions MIP spécifiques au 4-nitrotoluène du Tableau 11, voltammogrammes après bain d'extraction ou bain d'incubation dans une solution à 10^{-5} mol/L en 4-nitrotoluène. 100 mV/s dans H_2SO_4 (A) 0,5 mol/L et (B) 0,05 mol/L.

Un tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2 ainsi qu'un tampon acide acétique 1 mol/L pH 4,8 ont également été testés. Pour ces deux électrolytes, l'observation des signaux obtenus après extraction et incubation sur une électrode de carbone vitreux modifiée (Figure 83) ont montré que le signal de la réduction du groupement nitré donnait un pic très étalé. Ce manque de définition du signal est sûrement dû au manque de conductivité de la polyaniline dans ces milieux. En effet, à $pH > 3$, les processus de déprotonation du polymère limitent la stabilité des radicaux pouvant se former sur les chaînes du polymère et donc le nombre de porteurs de charge [177]. Ces électrolytes ne sont donc pas adaptés pour un capteur à base de polyaniline. Ainsi, même si augmenter le pH décale les potentiels de réduction de l'eau et du dérivé nitré loin du signal du polymère (Figure 83), la résolution du pic de réduction du dérivé nitré n'est pas satisfaisante. Nous n'avons donc pas réussi à trouver de bonnes conditions d'analyse pour l'utilisation du MIP sur électrode d'or et les réseaux d'or développés précédemment n'ont donc pas pu être utilisés.

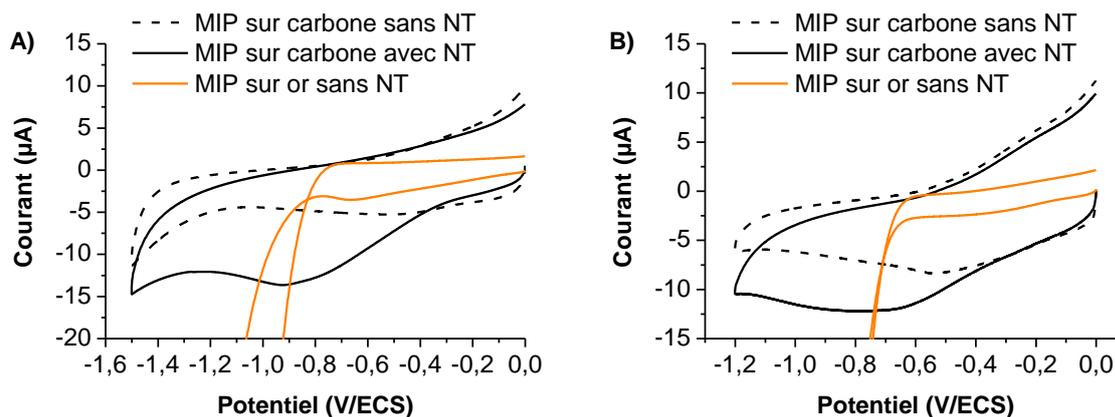


Figure 83 : Comparaison des voltammogrammes à 100 mV/s sur électrodes d'or ou de carbone vitreux (\varnothing 3 mm) modifiées et utilisées selon les conditions MIP spécifiques au 4-nitrotoluène (Tableau 11), signaux après bain d'extraction ou bain d'incubation dans une solution à 10^{-5} mol/L en 4-nitrotoluène. Electrolyte de mesure : (A) tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2 et (B) tampon acide acétique 1 mol/L pH 4,8.

Les études de fonctionnalisation de réseaux d'électrodes ont donc été réalisées sur un réseau d'électrode en carbone fabriqué par une société prestataire Atlantec. Ces réseaux, montrés sur la Figure 81-B, sont constitués d'un circuit imprimé de cuivre recouvert d'une couche de nickel et d'or. Au niveau des électrodes, la surface est finalement recouverte d'une encre de carbone. La plaque est couverte d'une couche isolante ne laissant que les contacts et les surfaces des électrodes à l'air. Chaque réseau présente ainsi 20 électrodes carrées de 1 mm². L'utilisation de ce réseau se fait *via* une tête de lecture dédiée et la contre électrode, réalisée de la même manière que le réseau sans carbone, est adaptée à la géométrie. Le système est présenté sur la Figure 84. Pour les études décrites dans ce chapitre une électrode de référence au calomel saturé externe a été utilisée.

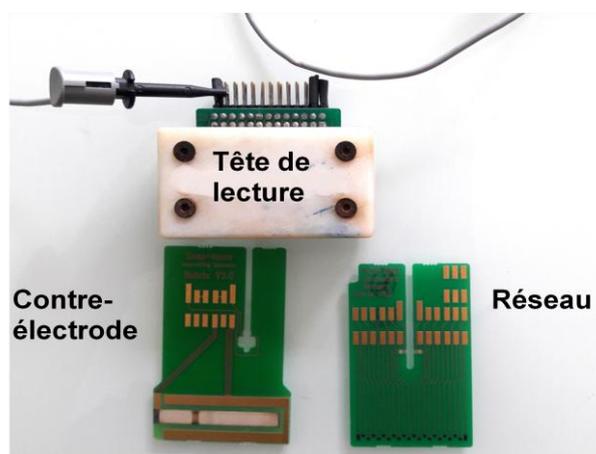


Figure 84 : Système utilisé pour les mesures électrochimiques sur réseau d'électrodes en carbone.

IV.1.2 Prétraitement du réseau d'électrodes

Une étude du signal de ferricyanure de potassium sur les différentes électrodes de carbone des réseaux tels qu'ils ont été reçus a montré que la surface était partiellement passivée. En effet, comme il peut être observé sur la Figure 85-A, la différence entre le maximum du signal d'oxydation et de réduction du système réversible (ΔE) est de quelques centaines de millivolts. Il a donc été nécessaire de définir un protocole de lavage des surfaces avant toute utilisation du réseau. Après une série de trois bains de 15 min sous ultrasons (éthanol, acétonitrile puis eau ultra pure), d'un traitement électrochimique par chronoampérométrie à 2,5 V dans un tampon phosphate pH 7,2 (4 minutes en reliant les contacts des plots et 2 minutes sur chaque électrode individuellement) et d'un rinçage final dans un bain eau ultra pure de 15 min sous ultrasons, les signaux montrent une nette amélioration. La Figure 85 montre l'évolution du signal du couple ferricyanure-ferrocyanure avant et après le lavage.

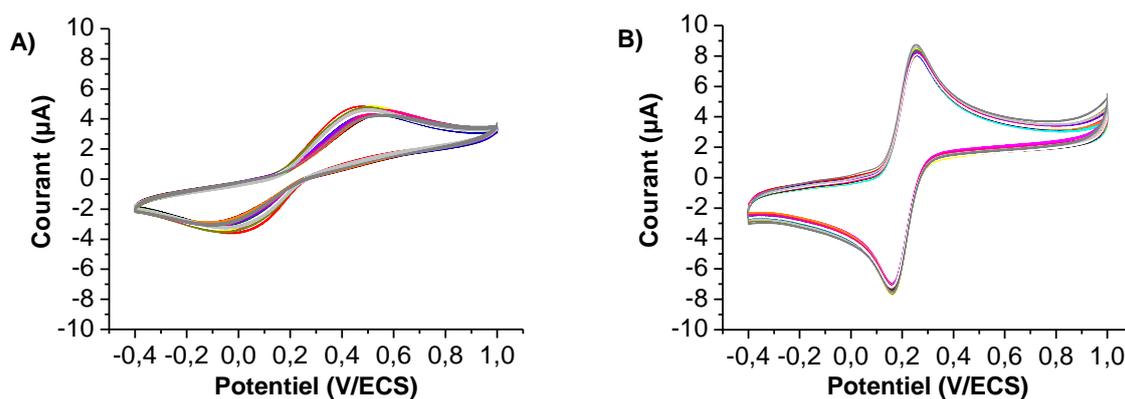


Figure 85 : Voltammétrie cyclique à 100 mV/s d'une solution de ferricyanure de potassium à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L dans un tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2 sur les 20 électrodes d'un réseau de carbone neuf (A) et après lavage (B).

Ce protocole, appliqué une ou deux fois, permet d'obtenir des différences de potentiel de pics ΔE entre 90 et 100 mV dans la majorité des cas, et, sur certains réseaux, entre 80 et 90 mV. Une certaine variation existe sur les intensités des pics mais elle reste assez faible : le coefficient de variation moyen de l'intensité du pic d'oxydation est de 4%, calculé sur 10 réseaux de 20 électrodes après lavage. Il a cependant été observé qu'il valait mieux éviter de trop répéter ce protocole dans l'espoir de diminuer d'avantage le ΔE , car cela faisait apparaître un signal parasite sur la mesure du signal de ferricyanure de certaines électrodes (Figure 86-A). L'observation de la surface de l'électrode donnant le signal le plus déformé a montré que ce phénomène était en fait dû au décollement de l'encre de carbone, comme cela peut se voir sur la

photographie de la Figure 86-B. Le signal parasite correspond en réalité à la détection du ferricyanure sur l'or sous-jacent.

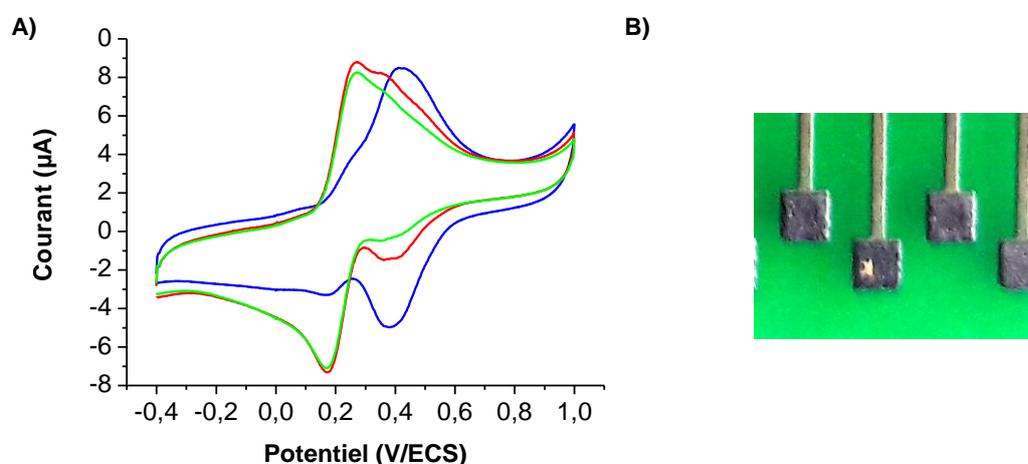


Figure 86 : (A) Exemple de voltammogrammes à 100 mV/s d'une solution de ferricyanure de potassium à 5.10^{-3} mol/L dans un tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2 présentant un signal parasite. (B) Photographie de la surface de l'électrode donnant le signal représenté en bleu.

Par la suite, il a été décidé de se satisfaire de ΔE homogènes et inférieurs à 100 mV sur chaque électrode et d'abandonner le réseau analysé si cela n'était pas atteint après 3 lavages. Si le signal parasite est déjà présent mais sur moins de 3 électrodes, le réseau est gardé et ces électrodes ne sont pas utilisées.

IV.1.3 Protocole de polymérisation sur réseau

Les réseaux d'électrodes peuvent être modifiés par électropolymérisation de deux manières : en liant tous les contacts des différentes électrodes et ainsi en faisant la réaction de polymérisation simultanément sur toutes les surfaces, ou en la faisant sur les électrodes les unes à la suite des autres dans une même solution. La polyaniline étant électroactive, les polymères obtenus peuvent être comparés en visualisant leur signal directement par voltammétrie cyclique. Ainsi la Figure 87 compare les signaux obtenus par les deux méthodes sur les différentes électrodes de deux réseaux modifiés par un polymère sans empreintes dans les conditions de la modification spécifique au 4-nitrotoluène. Seules 16 électrodes ont été modifiées dans les conditions de polymérisation impliquant une modification indépendante de chaque électrode. Dans les deux cas, les signaux de formes significativement différentes des autres ne sont pas représentés.

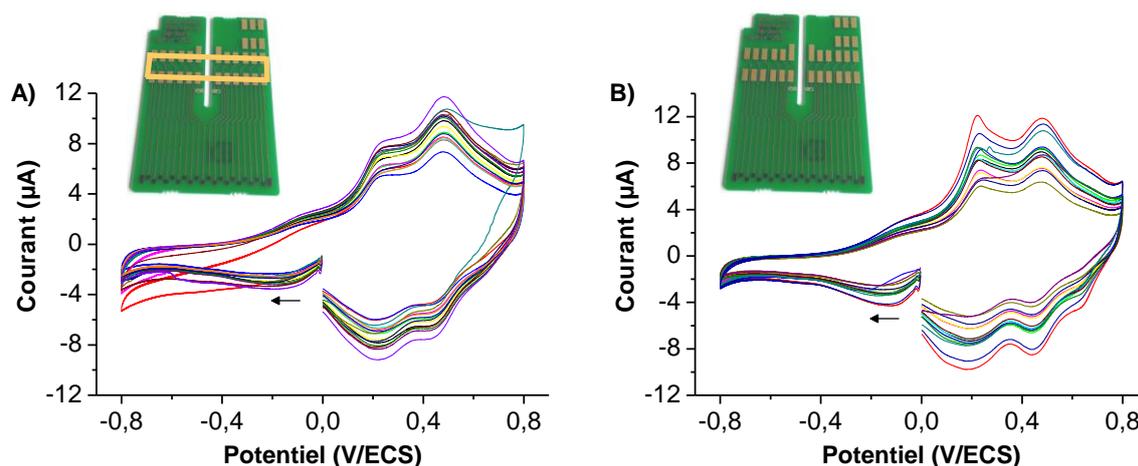


Figure 87 : Voltammétrie cyclique dans H_2SO_4 0,5 mol/L de chaque électrode modifiée par le polymère aniline/o-phénylènediamine polymérisé dans les conditions optimisées pour le 4-nitrotoluène mais sans la présence de molécule cible (Tableau 11), 100 mV/s : (A) Electropolymérisation simultanée (16 signaux représentés) et (B) Polymérisations successives sur chaque électrode (14 signaux représentés).

Les deux résultats présentent une dispersion des signaux plus importante qu'elle ne l'était sur les signaux de ferricyanure avant modification. Dans le cas d'une modification simultanée, l'écart entre le signal minimum et le signal maximum est plus faible mais la répartition des signaux entre les deux extrêmes est plus homogène. Dans la polymérisation séparée, l'écart entre les signaux extrêmes est plus grand mais un plus grand nombre de valeurs est concentré autour de la moyenne. Aucune des deux méthodes n'a donné de reproductibilité parfaite entre les électrodes. La polymérisation simultanée a donc été gardée pour la suite car elle plus rapide. Avec cette méthode, le coefficient de variation moyen du signal du polymère est de 12%, calculé sur le signal d'oxydation du polymère pour les 16 voltammogrammes de la Figure 87 (même variation pour chaque système). La variation après lavage pour ce réseau était de 2%, la modification introduit donc d'avantage d'inhomogénéité entre les électrodes.

Afin d'évaluer plus précisément l'impact de l'inhomogénéité de la réaction d'électropolymérisation sur la variation des mesures, des réseaux d'électrodes modifiées par des MIPs ont été réalisés et des solutions d'analytes ont d'abord été étudiées en voltammétrie cyclique indépendamment sur chaque électrode. La suite des études a été menée en utilisant le protocole de MIP tel qu'il a été optimisé pour le 2,4DNT (détails dans le Tableau 11). Les essais sont ainsi réalisés dans des conditions d'analyse proches du TNT et l'observation des deux pics de réduction permet de confirmer que l'on détecte l'analyte et non du dioxygène. La Figure 88-A montre la différence entre les signaux obtenus en voltammétrie cyclique après le bain d'extraction (sans composé nitré) et le bain d'incubation (avec composé nitré) sur une des électrodes d'un réseau modifié et testé sur une solution à 10^{-5} mol/L en 2,4DNT. Afin de pouvoir

comparer les signaux entre les différentes électrodes des réseaux, les voltammogrammes après incubation et après extraction sont soustraits et, après avoir retracé la ligne de base, les signaux de la Figure 88-B sont obtenus pour l'ensemble des électrodes du réseau. En récupérant l'intensité maximale, un coefficient de variation moyen de $19,6 \pm 5,6\%$ est calculé sur les 3 réseaux testés (respectivement 21, 13 et 24% pour chaque réseau). Ce coefficient de variation rend compte à la fois de la disparité entre les électrodes de différents réseaux, et de celles issues de la modification d'électrode par électropolymérisation et de l'analyse avec le MIP. Il est plus important que celui du réseau et de la modification par le polymère estimés respectivement à 4 et 12%. Une erreur supplémentaire semble donc être introduite lors de la méthode d'analyse par MIP, peut-être due aux phénomènes d'adsorption observés dans le chapitre III avec une électrode simple (erreur estimée à 4% sur 6 mesures faites dans la même journée sur une même électrode). Cependant, le coefficient de variation est inférieur à celui estimé sur une électrode simple modifiée à plusieurs reprises (35%). Dans la suite de ce travail, une mesure en voltammétrie cyclique sera réalisée sur chaque électrode d'un réseau nouvellement modifié afin de détecter les plots présentant un problème de contact ou les électrodes modifiées significativement différentes des autres et de pouvoir les écarter avant de mettre en place la méthode par échantillonnage.

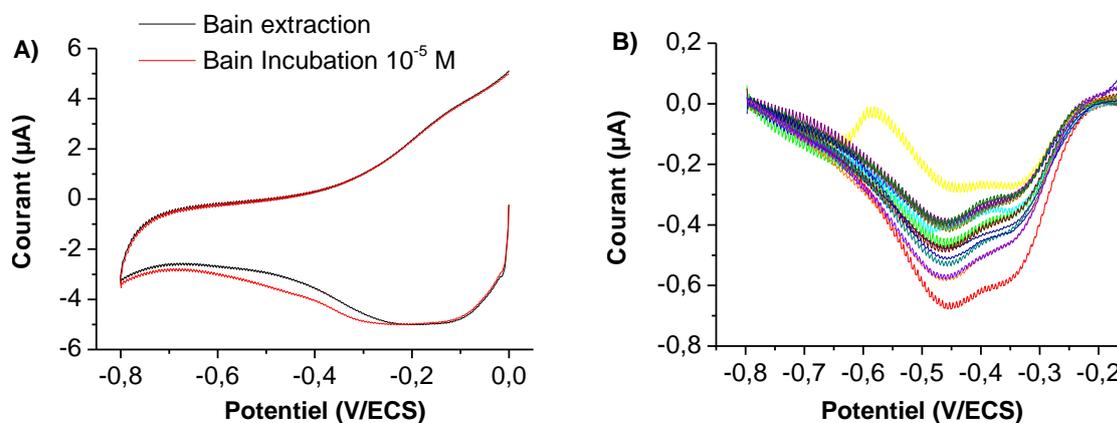


Figure 88 : Voltammétries cycliques effectuées sur les électrodes du réseau modifiées et utilisées dans les conditions MIP spécifiques du 2,4DNT, décrites dans le Tableau 11, pour la mesure d'une solution de 2,4DNT à 10^{-5} mol/L (A) Comparaison du signal brut sur une électrode du réseau après le bain de lavage par extraction et le bain d'incubation dans la solution de 2,4DNT, (B) Comparaison du signal traité (Signal après incubation - Signal après extraction; traitement de la ligne de base) sur les 15 électrodes du réseau ayant donné des résultats cohérents.

IV.1.4 Méthode EASCV, voltammétrie par échantillonnage sur réseau

a. Signal EASCV obtenu sur MIP

Afin d'obtenir un programme de mesure électrochimique en EASCV sur réseau, les différents paramètres de la méthode ont dû être choisis (saut de potentiel : choix des potentiels et durée de l'impulsion, période entre deux points de mesure et temps d'échantillonnage). Le but final de ce capteur est de pouvoir mesurer des signaux correspondant à des concentrations très basses en analyte, les analyses électrochimiques sont donc faites sur un potentiostat bas courant en plaçant la cellule dans une cage de Faraday. Le plateau de potentiel initial a été choisi à $-0,2$ V, soit entre le signal du polymère et le signal du 2,4DNT en voltammétrie cyclique (Figure 88-A), afin de réduire tout le polymère et limiter l'impact du signal du polymère sur la mesure, mais aussi de stabiliser le signal. Après le saut de potentiel, la réponse de l'intensité du courant en fonction du temps doit être enregistrée. Les points dans les temps courts sont particulièrement intéressants car ils correspondent à de grandes intensités de courant. Afin d'obtenir au mieux ces premiers points avec le potentiostat utilisé au laboratoire, le saut de potentiel a été réalisé *via* une méthode de pulses rapides (*Fast pulses*) et le nombre de points de mesure a dû être pris suffisamment élevé (période entre deux points $\Delta T = 0,001$ s). Après une chronoampérométrie de stabilisation à $-0,2$ V de 15 s, deux pulses de potentiels sont donc appliqués, le premier à $-0,2$ V pendant 1 seconde pour revenir au courant de base de la chronoampérométrie précédente, et un pulse au potentiel qui nous intéresse pendant 0,5 secondes. L'évolution des potentiels appliqués pendant la méthode est représentée sur la Figure 89.

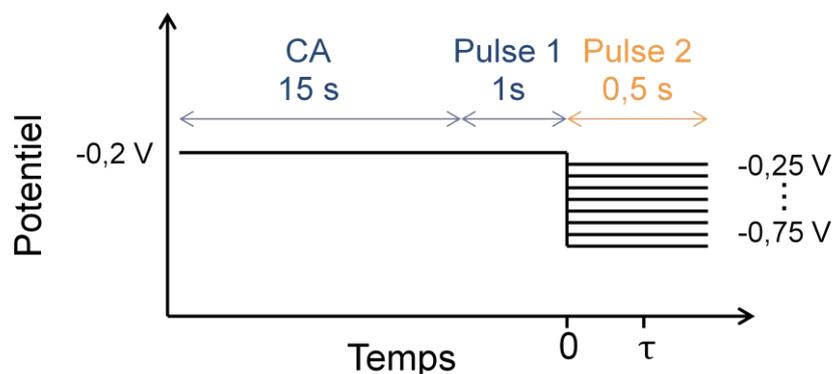


Figure 89 : Evolution du potentiel en fonction du temps appliquée à chaque électrode du réseau lors de la méthode EASCV (CA : chronoampérométrie, pulse : impulsion en potentiel).

La Figure 90 montre les signaux obtenus après le bain d'extraction et d'incubation dans une solution à 10^{-5} mol/L en 2,4DNT, chaque chronoampérométrie étant faite sur une électrode d'un réseau modifié et à un potentiel donné.

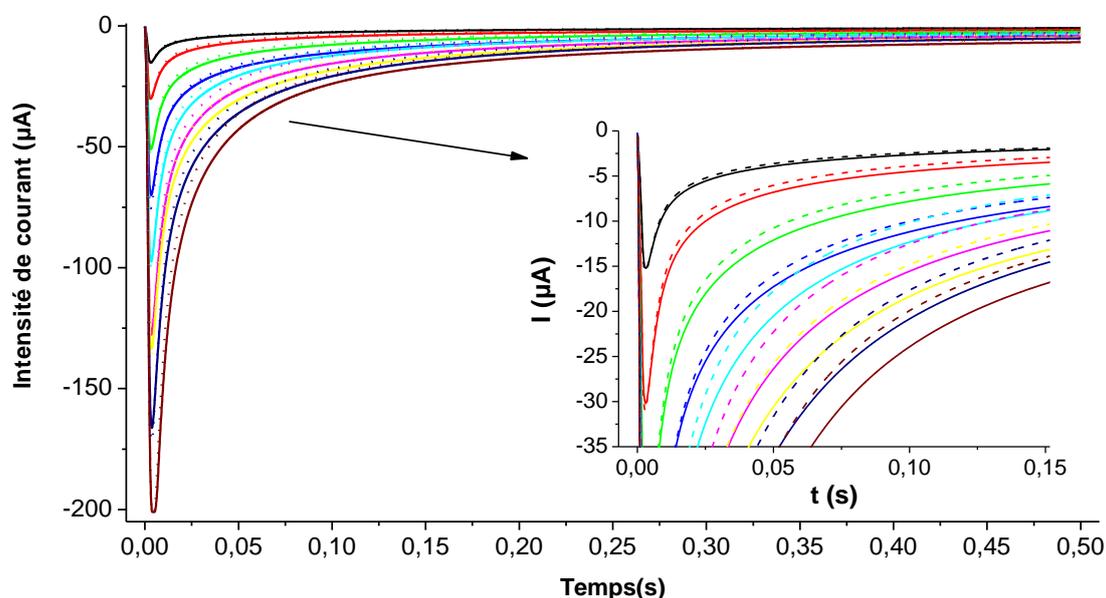


Figure 90 : Courbes de chronoampérométrie obtenues après un saut de potentiel sur les différentes électrodes d'un réseau (modifié et utilisé selon les conditions du Tableau 11) après extraction (courbes pointillées) puis incubation (courbes continues) dans une solution à 10^{-5} mol/L en 2,4DNT, un potentiel différent étant appliqué sur chaque électrode : $-0,25$ V (—), $-0,30$ V (—), $-0,35$ V (—), $-0,40$ V (—), $-0,45$ V (—), $-0,50$ V (—), $-0,55$ V (—), $-0,65$ V (—) et $-0,75$ V (—) (les signaux à $-0,60$ et $-0,70$ V ne sont pas représentés pour plus de lisibilité).

Une différence est bien observée entre le signal après le bain d'extraction de la matrice de polymère (sans composé nitré) et le signal après l'incubation (avec composé nitré). Cette différence correspond au courant utilisé pour la réduction des groupements nitrés. Dans un premier temps, l'intensité du signal après incubation est tracée en fonction du potentiel en prenant I pour différents temps d'échantillonnage τ . La Figure 91-A montre les résultats ainsi obtenus pour différentes valeurs de τ . Pour ces courbes, toutes les analyses ont été faites sur une même électrode d'un réseau modifié afin de pouvoir observer l'allure des courbes sans que le signal ne soit altéré par la variabilité entre les électrodes modifiées. Il peut être observé que pour les temps courts, habituellement utilisés en EASCV (τ valait 0,005 seconde dans des analyses de plomb [172]), le plateau de courant limite de diffusion n'est pas visible. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'important courant de base observé sur la Figure 90, soit le courant mesuré après extraction de toute molécule électroactive (courbes pointillées) ; le courant faradique à temps court n'est pas assez intense par rapport au courant capacitif. En

effet, cette technique s'apparente à la voltammétrie impulsionnelle pour laquelle il a été démontré que, après une impulsion en potentiel depuis un potentiel où il n'y a pas de réduction vers un potentiel où la réduction a lieu, le courant faradique décroît en $t^{-1/2}$ (loi de Cottrell, équation **(11)**) alors que le courant capacitif décroît exponentiellement (équation **(12)**).

$$i(t) = \frac{nFSD^{1/2}C^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{(11)}$$

Loi de Cottrell avec n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, S la surface de l'électrode, D la constante de diffusion et C^0 la concentration initiale en espèce.

$$i(t) = \frac{E}{R} e^{-t/RC} \quad \text{(12)}$$

Avec E le potentiel appliqué, R la résistance du milieu et C la capacité de la double couche.

La constante de temps régissant l'évolution exponentielle du courant capacitif vaut RC avec R qui est une valeur de la résistance du milieu. Dans la couche de polymère que forme le MIP, la résistance est beaucoup plus importante que dans les électrolytes aqueux utilisés habituellement en EASCV. Le courant capacitif décroît donc plus lentement, ce qui peut expliquer la nécessité d'utiliser un temps d'échantillonnage plus long.

Pour tenter de limiter l'impact du courant de base sur la mesure et ne considérer que la réduction du dérivé nitré, les courbes intensité-potentiel sont retracées en prenant la différence d'intensité à un temps τ entre la courbe obtenue après le bain d'incubation et celle obtenue après le bain d'extraction réalisé juste avant, soit $\Delta I = I_{\text{incubation}} - I_{\text{extraction}}$, avec $I_{\text{incubation}}$ et $I_{\text{extraction}}$, mesurés au temps d'échantillonnage τ . Les courbes ainsi obtenues pour les différents τ sont représentées sur la Figure 91-B. Pour les temps courts, un plateau n'est pas observé comme dans la Figure 91-A ce qui signifie que le courant de base lorsque la matrice comprend des dérivés nitrés dans ses cavités est différent de celui obtenu lorsque les cavités sont vides. Les plateaux observés sur la Figure 91-B étant néanmoins mieux définis que ceux de la Figure 91-A, la méthode de traitement faisant intervenir une différence d'intensité ΔI pour tracer les courbes intensité-potentiel sera gardée pour la suite des études comme première approximation pour gommer le courant de base. La Figure 91-B montre qu'un temps d'échantillonnage τ de 0,1 s permet d'obtenir un plateau tout en gardant la plus grande intensité.

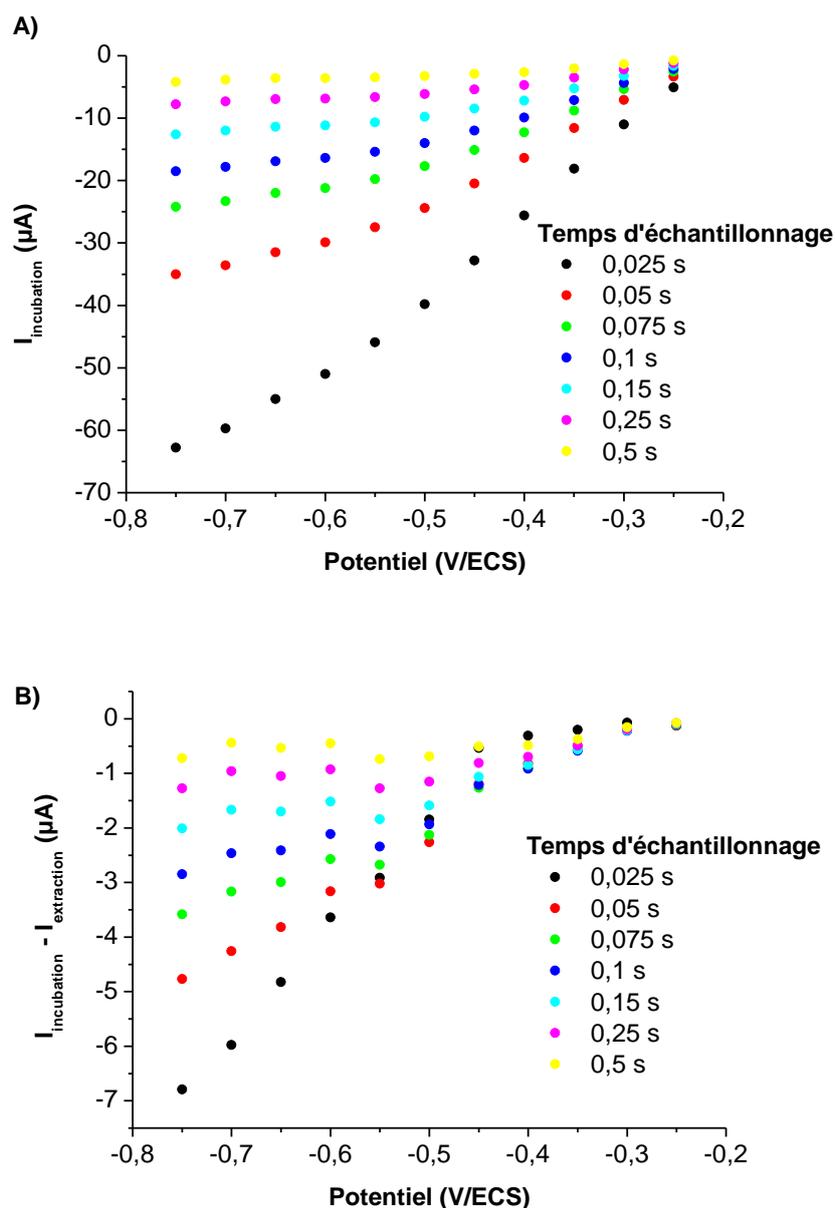


Figure 91 : Courbes intensité-potential obtenues par voltammétrie par échantillonnage et pour différents temps τ d'échantillonnage de courant sur une électrode d'un réseau modifiée et utilisée dans les conditions du Tableau 11 pour l'analyse d'une solution de 2,4DNT à 10^{-5} mol/L en appliquant la séquence de la Figure 89 (A) Courbes obtenues en prenant l'intensité du signal après le bain d'incubation à un temps τ , soit $I_{incubation}$, et (B) Courbes obtenues en reportant $\Delta I = I_{incubation} - I_{extraction}$, avec $I_{incubation}$ et $I_{extraction}$ mesurés au temps d'échantillonnage τ .

Il a donc été décidé de garder un temps d'échantillonnage de 0,1 seconde à partir duquel un plateau, correspondant à la réduction des deux groupements nitrés du 2,4DNT, est observé. En effet, les sauts de potentiels utilisés pour tracer les courbes de la Figure 91 ne permettent pas de distinguer une inflexion correspondant à la réduction du premier groupement nitré seul. Une légère diminution de l'intensité de courant est observée pour les potentiels les plus négatifs

correspondant à la réduction de l'eau. L'intensité de courant qui sera utilisée par la suite pour la détection du 2,4DNT est celle correspondant au plateau entre -0,55 V et -0,65 V.

Par ailleurs, l'impact de la durée de la chronoampérométrie initiale à -0,2 V a été estimé pour des temps de 5, 10 et 15 secondes. Les courbes en EASCV obtenues avec les mesures en $\Delta I = I_{\text{incubation}} - I_{\text{extraction}}$ sont représentées sur la Figure 92. Cette fois ci, toutes les électrodes du réseau sont utilisées, l'allure reste celle observée pour la courbe réalisée sur une électrode. Les intensités de courant initiales $I_{\text{incubation}}$ et $I_{\text{extraction}}$ mesurées à -0,25 V sont proches de zéro (voir Figure 91-A), ce qui montre que quel que soit le temps de chronoampérométrie utilisé, le signal du polymère est quasiment éliminé. Par ailleurs, les intensités de courant du plateau sont relativement proches pour les trois temps. Une durée de 15 secondes a tout de même été gardée pour être sûr d'enlever le maximum de courant parasite dû à la matrice de polymère quel que soit l'électrode modifiée par un MIP et la concentration testée.

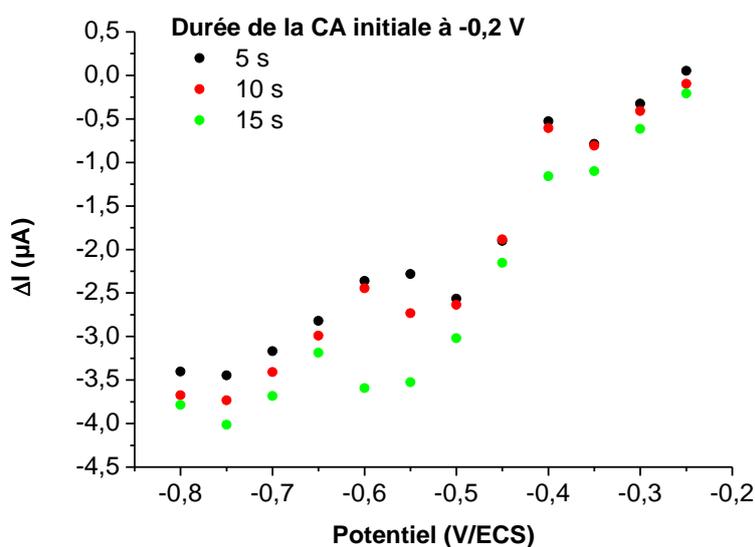


Figure 92 : Courbes intensité-potentiel obtenues par voltammétrie par échantillonnage de courant (à 0,1 seconde) sur un réseau modifié et utilisé dans les conditions du Tableau 11 pour l'analyse d'une solution de 2,4DNT à 10^{-5} mol/L, mesure en ΔI , pour plusieurs durées de la chronoampérométrie initiale à -0,2 V

b. Comparaison avec la voltammétrie cyclique

Des études précédentes faites au laboratoire ont montré que l'utilisation de la méthode EASCV avait permis de multiplier l'intensité de courant par 300 par rapport à la voltammétrie linéaire pour la détection du plomb [172]. Cependant, dans cette étude, le courant résiduel est très intense et le temps d'échantillonnage de potentiel a été pris à 0,1 s au lieu de 0,005 s dans le

cas du plomb. Le courant faradique est donc davantage diminué. Une étude a été menée afin de calculer le gain réel d'intensité de courant lors de l'étude de réseaux d'électrodes modifiées par ce MIP. Pour cela, une solution de 2,4DNT à 10^{-6} mol/L a été analysée après extraction et incubation par voltammétrie cyclique sur une des électrodes d'un réseau et par EASCV sur le reste des électrodes. La Figure 93 montre les signaux obtenus. La différence d'intensité de courant observée entre les voltammogrammes est de $-0,16 \mu\text{A}$ alors que le plateau atteint en EASCV est de $-0,71 \mu\text{A}$.

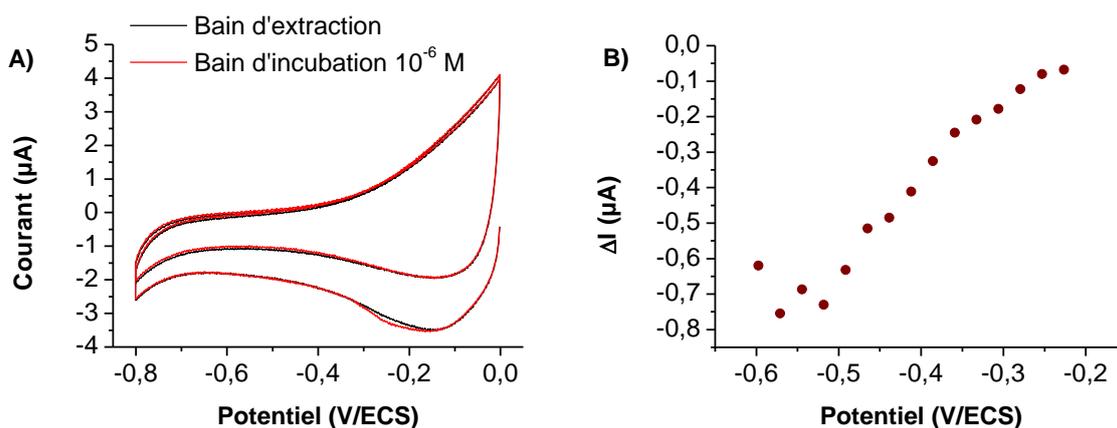


Figure 93 : Analyses d'une solution à 10^{-6} mol/L de 2,4DNT sur un réseau modifié et utilisé dans les conditions du Tableau 11 : (A) Voltammétrie cyclique à 100 mV/s dans H_2SO_4 à 0,05 mol/L et (B) EASCV en ΔI échantillonnée à 0,1 seconde dans H_2SO_4 à 0,05 mol/L.

L'intensité correspondant à la réduction de l'analyte a donc été augmentée d'un facteur 4,4. Le facteur d'augmentation est moins important que ce qui a pu être observé lors d'autres analyses sur réseau mais un gain en intensité de courant est tout de même observé ce qui pourrait conduire à de meilleures limites de détection. De plus, l'utilisation de la méthode EASCV permet de s'affranchir du signal dû au polymère observé en voltammétrie cyclique.

IV.2 Evaluation du capteur

La modification par un MIP de polyaniline spécifique à la détection du 2,4-dinitrotoluène a donc pu être adaptée sur réseau d'électrodes et un programme de mesure par voltammétrie par échantillonnage a été optimisé. Les conditions finales de modification et d'utilisation du réseau modifié sont rappelées dans le Tableau 12. Le capteur réalisé et utilisé dans ces conditions a ensuite été évalué.

Tableau 12 : Conditions finales de modification et d'utilisation d'un réseau d'électrodes par un MIP à base de polyaniline spécifique au 2,4-dinitrotoluène.

MODIFICATION D'ELECTRODE				
Solution de polymérisation (EtOH-H₂SO₄ 0,2 mol/L 50-50 v/v)			Polymérisation (50 mV/s)	
<i>Aniline</i>	<i>o-phénylène- diamine</i>	<i>Molécule cible</i>	<i>Potentiel</i>	<i>Nombre de cycles</i>
122,7 mmol/L	1,0 mmol/L	10 mmol/L	-0,1 à 0,9 V/ECS	20
UTILISATION DE L'ELECTRODE MODIFIEE				
Bain d'extraction		Bain d'incubation	Méthode de mesure	
20 min Eau-Ethanol 60-40 v/v Rinçage EUP		30 min Eau-Ethanol 90-10 v/v + analyte Rinçage EUP	EASCV -0,2 à -0,65 V/ECS H ₂ SO ₄ 0,05 mol/L	
EACSV				
Méthode électrochimique			Traitement	
Chronoampérométrie -0,2 V, 15 s Fast pulse -0,2 V, 1 s Fast Pulse -0,25 V à -0,70 V, 0,5 s			$\Delta I = I_{\text{incubation}} - I_{\text{extraction}} = f(E)$ Echantillonnage à 0,1 s	

IV.2.1 Répétabilité des mesures et stabilité du capteur

Dans un premier temps, une étude de répétabilité des mesures sur réseau fonctionnalisé a été réalisée. Celle-ci permet d'estimer la durée de vie d'un réseau modifié, la stabilité des mesures dans le temps et d'estimer le coefficient de variation de ces mesures. La mesure d'une solution à 10⁻⁶ mol/L en 2,4DNT, extraction et incubation, a été répétée 16 fois (réparties sur 6 jours) sur un réseau modifié et utilisé dans les conditions décrites dans le Tableau 12. La Figure 94 montre la courbe obtenue en moyennant les $\Delta I = I_{\text{incubation}} - I_{\text{extraction}}$, mesurés à un temps de 0,1 s, sur toutes les mesures. Les deux plateaux correspondant aux réductions de chacun des groupements nitrés sont bien distinguables. Le premier, vers -0,35 V semble cependant correspondre à un peu moins de la moitié de l'intensité du deuxième plateau vers -0,6 V. Une explication possible est que lors de la chronoampérométrie initiale à -0,2 V, une partie des groupements nitrés se réduisant au potentiel le plus haut est également réduite avant le pulse de potentiel. En effet, si les analyses à partir desquelles la méthode avait été définie, présentées sur la Figure 88, avaient montré que la réduction ne commençait qu'après -0,2 V, la Figure 93

montre un signal de réduction commençant un peu plus haut en potentiel. Il y a donc une légère inhomogénéité entre les modifications par MIP jouant sur le potentiel de réduction des groupements nitrés. Cette observation n'étant pas systématique d'un réseau modifié à l'autre, la suite des études présentée a été réalisée avec un potentiel initial de -0,2 V.

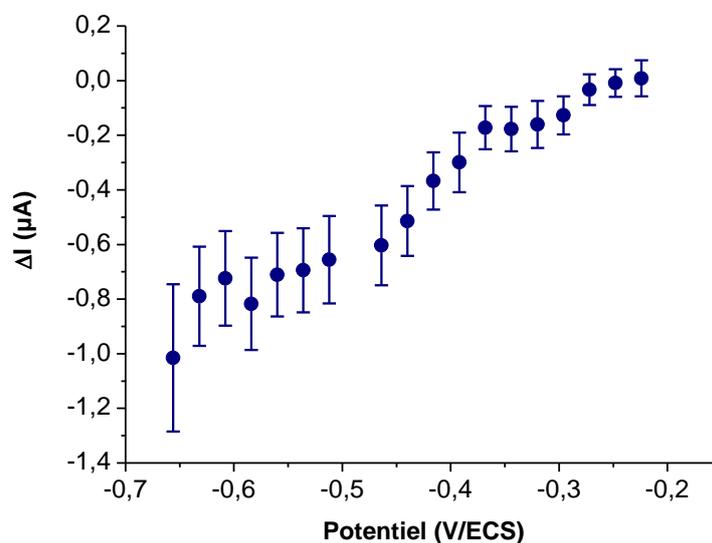


Figure 94 : Résultats de l'étude de répétabilité de mesure d'une solution à 10^{-6} mol/L de 2,4DNT sur réseau modifié et utilisé dans les conditions décrites dans le Tableau 12 : Courbe intensité-potentiel en ΔI (point à -0,488 V retiré car trop différent), moyenne et écart-type sur les 16 mesures.

Les résultats indépendants des 16 mesures sont représentés sur la Figure 95, soit en prenant la valeur de l'électrode à -0,6 V, soit en réalisant la moyenne sur le plateau autour de -0,6 V. Malgré la grande variation des résultats d'une mesure à l'autre, aucune diminution progressive du signal n'est observée tout au long de l'étude, alors que les modifications sur électrode simple montraient des mesures avec une baisse significative (60%) sur 3 à 4 jours. De plus, aucune différence significative n'a été observée d'un jour à l'autre, même après une pause de deux jours (entre le jour 5 et le jour 6).

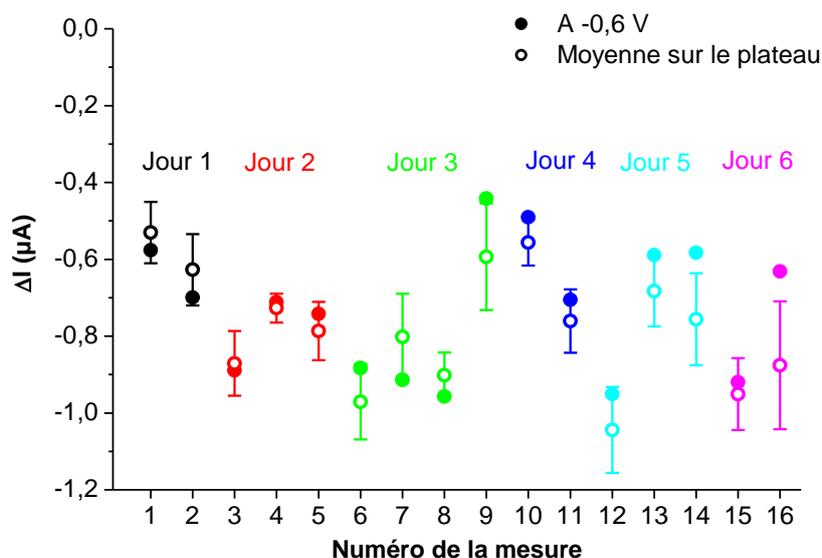


Figure 95 : Résultats de l'étude de répétabilité de mesure d'une solution à 10^{-6} mol/L de 2,4DNT sur réseau modifié et utilisé dans les conditions décrites dans le Tableau 12 : Résultats pour chaque mesure en ΔI prise sur le point à -0,6 V ou moyenne et écart type obtenus sur le plateau soit entre -0,560 V et -0,632 V (voir Figure 94).

Ainsi, le coefficient de variation, mesuré sur le point à -0,6 V est de 23%. Le calcul effectué pour chaque jour donne des variations respectives de 14, 12, 30, 25, 30 et 26% (ordre croissant des jours pour les valeurs en points remplis sur la Figure 95). Cet écart type important entraîne la nécessité de répéter plusieurs fois les mesures pour obtenir une valeur moyenne de la concentration.

Afin de mieux comprendre l'origine des problèmes de reproductibilité, les mesures d'un blanc analytique, c'est-à-dire de ΔI avec un bain d'incubation effectué dans une solution sans composé nitré, ont été réalisées au début de chaque jour de mesure (jours 1, 2 ... 6) (Figure 96). Bien qu'aucune diminution systématique du signal correspondant à la réduction du 2,4DNT n'ait été observée sur la Figure 95, la Figure 96 montre que le signal du blanc analytique évolue en fonction des jours. En effet, pour les jours 1 à 4, le signal reste stable proche de 0 V, alors que pour les jours 5 et 6, une intensité de courant plus importante est observée entre -0,3 et -0,6 V. L'incubation étant faite dans un bain légèrement différent de celui de l'extraction (Eau-Ethanol 90-10 v/v au lieu de 60-40 v/v, tous deux dégazés), il est possible que le courant de base en soit affecté. Le MIP utilisé après plusieurs jours semble plus sensible à ce changement de bain. Cette évolution n'ayant pas d'impact significatif sur le signal à 10^{-6} mol/L (Figure 95), par la suite, les

réseaux modifiés n'ont donc pas été utilisés plus longtemps que la période de stabilité de 6 jours de mesures testée durant cette étude.

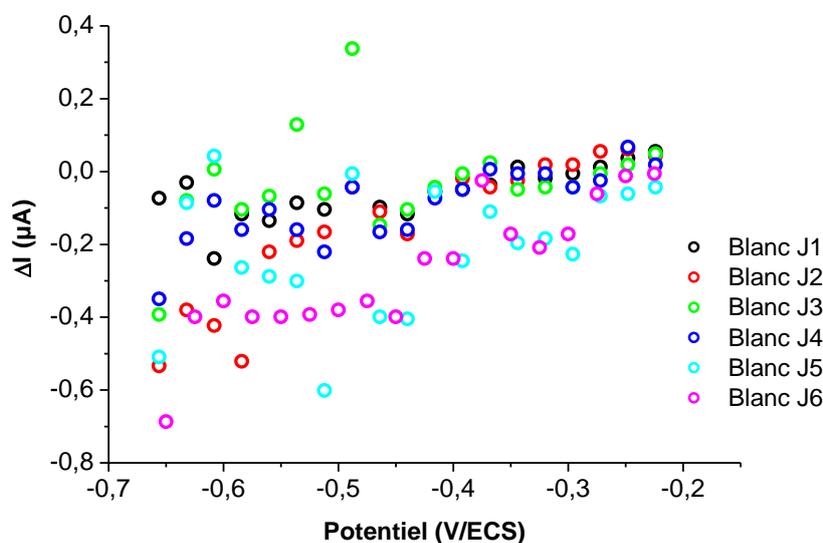


Figure 96 : Evolution selon les jours de la courbe intensité-potentiel d'un blanc analytique effectué en début de journée, obtenue en EASCV sur un réseau modifié et utilisé comme décrit dans le Tableau 12 (mesure en ΔI).

La Figure 94 montre qu'il existe une certaine variation entre les points du plateau. De plus certains points sont parfois, juste sur une mesure, très différents des autres, comme cela peut se voir sur les courbes de blanc de la Figure 96. Pour la suite des études, la valeur de la mesure d'une solution est donc estimée en prenant la valeur au plateau en considérant les points cohérents autour de -0,6 V car la mesure en un seul point ou même la moyenne pourrait être faussée par un point ponctuellement extrême.

IV.2.2 Courbe d'étalonnage

Avec un réseau modifié et utilisé selon les conditions du Tableau 12, et en prenant la valeur de la différence d'intensité des courants $\Delta I = I_{\text{incubation}} - I_{\text{extraction}}$ au niveau du plateau autour de -0,6 V, des courbes d'étalonnage ont pu être réalisées. La Figure 97 montre les résultats obtenus sur un réseau. Pour cette étude, 5 répétitions des mesures ont été réalisées pour chaque concentration, et les résultats extrêmes, pouvant être dus entre autre à un mauvais contact, ont été enlevés (Figure 97-B). La courbe d'étalonnage obtenue est représentée sur la Figure 97-C.

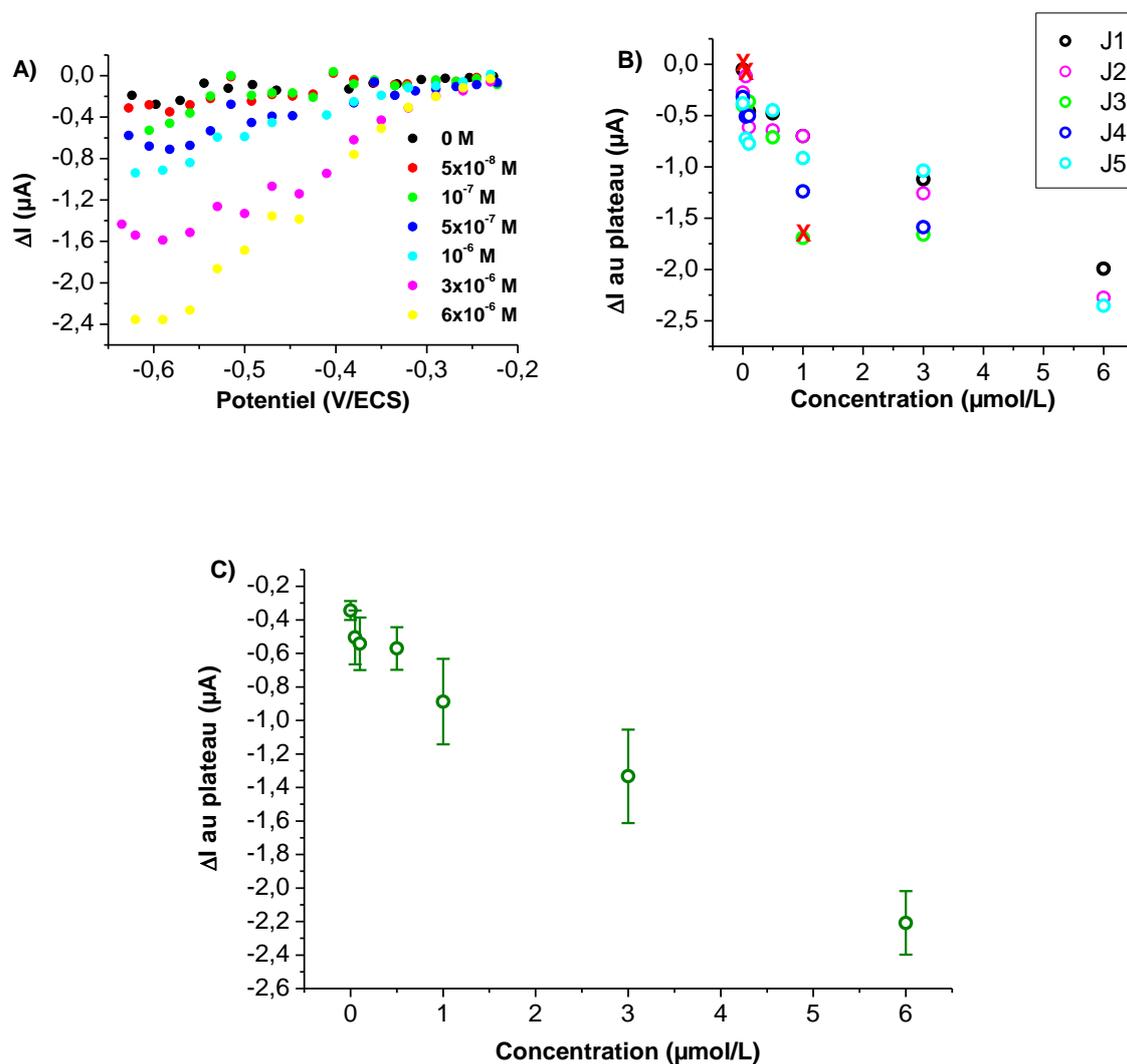


Figure 97 : Courbe d'étalonnage pour la détection du 2,4DNT obtenue sur réseau (réseau 1) modifié et utilisé dans les conditions du Tableau 12: (A) Exemple de courbes intensité-potentiel en ΔI pour chaque concentration, (B) Ensemble des mesures au plateau selon le jour (mesures marquées X non considérées dans la courbe d'étalonnage) et (C) Courbe d'étalonnage obtenue.

La courbe d'étalonnage a été répétée sur deux autres réseaux modifiés et utilisés de la même manière, seulement sur la gamme des concentrations les plus basses (de $5 \cdot 10^{-8}$ à 10^{-6} mol/L). La Figure 98 compare les différentes courbes obtenues sur cette gamme de concentrations.

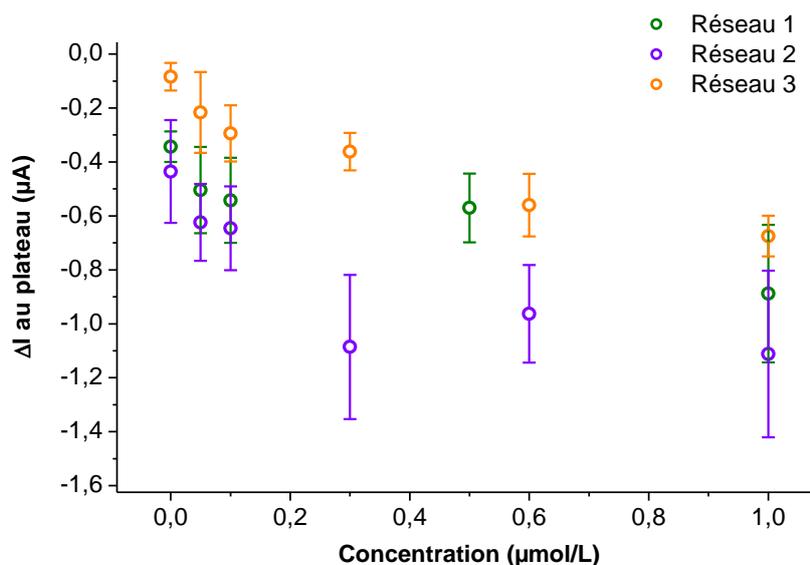


Figure 98 : Comparaison des courbes d'étalonnage réalisées sur des réseaux d'électrodes modifiés et utilisés dans les conditions du Tableau 12, moyenne des ΔI pris au plateau et écart type sur 3 à 5 mesures selon les réseaux et les concentrations.

La comparaison des courbes montre des résultats sensiblement différents selon les réseaux. Des écarts sont visibles entre les intensités de courant même lors de la mesure de la solution sans 2,4DNT (concentration 0 mol/L sur la courbe), sans doute dus à une inhomogénéité entre les réseaux déjà présente avant la modification (courant d'oxydation du ferricyanure moyen sur les électrodes du réseau : réseau 1 $8,6 \pm 0,4$ μA , réseau 2 $9,8 \pm 0,4$ μA et réseau 3 $8,9 \pm 0,5$ μA) et amplifiée après modification. Les blancs analytiques à la concentration de 0 mol/L, comme définis ci-dessus, présentent également une grande variation. L'écart type est particulièrement important sur le réseau 2 pour les concentrations les plus élevées. Les régressions linéaires dont les paramètres sont donnés dans le Tableau 13 montrent la diversité des résultats obtenus avec des coefficients de régression linéaire allant de 0,86 pour le réseau 2 à 0,996 pour le réseau 1.

Tableau 13 : Résultats des régressions linéaires et limites de détection obtenus sur trois réseaux modifiés et utilisés dans les conditions du Tableau 12.

	Gamme de concentrations (mol/L)	I (μA) = f(C) avec C (mol/L)	Coef. de régression linéaire	Limite de détection (mol/L)
Réseau 1	5.10^{-8} à 6.10^{-6}	$-0,47 (\pm 0,04) - 2,92 (\pm 0,16).10^5 \times C$	0,993	$1,5.10^{-7}$
Réseau 2	5.10^{-8} à 10^{-6}	$-0,58 (\pm 0,10) - 6,6 (\pm 2,7).10^5 \times C$	0,86	$6,6.10^{-7}$
Réseau 3	5.10^{-8} à 10^{-6}	$-0,14 (\pm 0,04) - 5,81 (\pm 0,87).10^5 \times C$	0,96	$1,7.10^{-7}$

Les régressions linéaires réalisées permettent néanmoins d'obtenir une estimation des limites de détection. La limite de détection, concentration la plus basse considérée visible par un capteur, peut être calculée comme la concentration à partir de laquelle la différence entre le signal théorique, soit l'intensité du signal de réduction, et le signal du blanc analytique, soit la mesure $\Delta I = I_{\text{incubation}} - I_{\text{extraction}}$ autour de $-0,6$ V avec une incubation dans une solution à 0 mol/L, est supérieure à trois fois la variation de ce blanc [129]. Les résultats obtenus pour les 3 réseaux sont indiqués dans le Tableau 13. Pour les deux réseaux donnant la meilleure linéarité la limite de détection obtenue est autour de $1,6.10^{-7}$ mol/L. La limite de détection est donc presque 10 fois plus basse que sur électrode simple ($1,1.10^{-7}$ mol/L). Le réseau 2 donne une limite plus grande à cause des plus grands écarts types. Les sensibilités diffèrent légèrement d'un réseau à l'autre ($-2,92$ à $-6,6.10^5 \mu\text{A.L.mol}^{-1}$) traduisant également l'inhomogénéité entre les réseaux modifiés.

Etant donnée l'importance du courant de base par rapport au courant faradique (paragraphe IV.1.4a), les écarts-types conséquents observés sur les valeurs de courant $I_{\text{incubation}} - I_{\text{extraction}}$ pourraient être dus, non pas à une variabilité dans la pénétration des molécules dans le MIP lors de l'incubation, mais par une variation sur le courant de base. Afin de tenter d'améliorer la linéarité des courbes d'étalonnage et de diminuer l'écart-type important sur certains points, d'autres méthodes de traitements des données ont été testées en prenant des temps d'échantillonnage plus longs, soit à un endroit où le signal résiduel est plus faible.

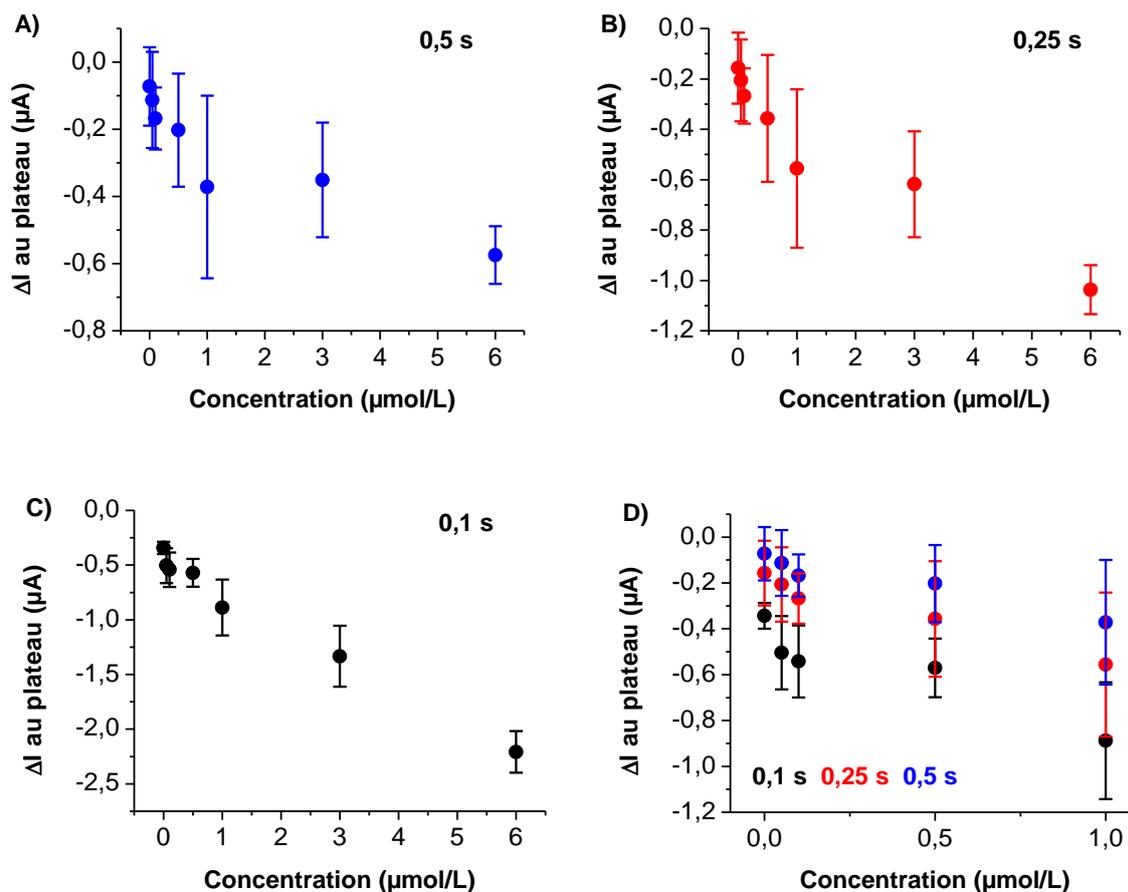


Figure 99 : Résultats de la courbe d'étalonnage sur le réseau 1 (modifié et utilisé selon les conditions du Tableau 12) : mêmes mesures en ΔI pour un temps d'échantillonnage sur $I_{\text{extraction}}$ et $I_{\text{incubation}}$ de (A) 0,5 s, (B) 0,25 s et (C) 0,1 s (référence) et (D) grossissement des courbes pour les concentrations les plus basses.

La Figure 99 montre la courbe d'étalonnage du réseau 1 pour des temps d'échantillonnage de 0,25 et 0,5 secondes (comparée à celle pour 0,1 s). Comme attendu, l'intensité de courant diminue lorsque le temps d'échantillonnage croît (loi de Cottrell). Cependant, les coefficients de variation relatifs de chaque mesure sont plus importants qu'à 0,1 seconde. Il semblerait donc que le courant capacitif résiduel ne soit pas responsable des variations importantes des signaux observées d'une analyse à l'autre.

Un traitement des mesures a également été réalisé sans soustraire la mesure du courant après le bain d'extraction, afin de ne pas cumuler l'erreur de mesure du blanc ($I_{\text{extraction}}$) à celle de la mesure faite en présence de 2,4DNT. La Figure 100-A montre les courbes ainsi obtenues pour l'ensemble des points réalisés sur le réseau 1 (Figure 97-B). Cette méthode de traitement met en évidence une augmentation du signal avec les jours. Cette observation traduit bien un phénomène de vieillissement de la matrice polymère. La méthode choisie initialement mettant en jeu une différence de courant permet finalement de gommer l'impact de ce phénomène car

$I_{\text{incubation}}$ évolue de la même façon qu' $I_{\text{extraction}}$ (exemple pour 10^{-6} mol/L sur la Figure 100-B). Le signal faradique n'évoluant pas de manière significative au fil des jours, le nombre de cavités doit rester stable, le vieillissement observé uniquement sur le signal peut correspondre à une perte de conductivité du polymère. Ces résultats renforcent le fait d'utiliser $\Delta I = I_{\text{incubation}} - I_{\text{extraction}}$ comme signal pour le capteur afin de s'affranchir de l'évolution du courant de base.

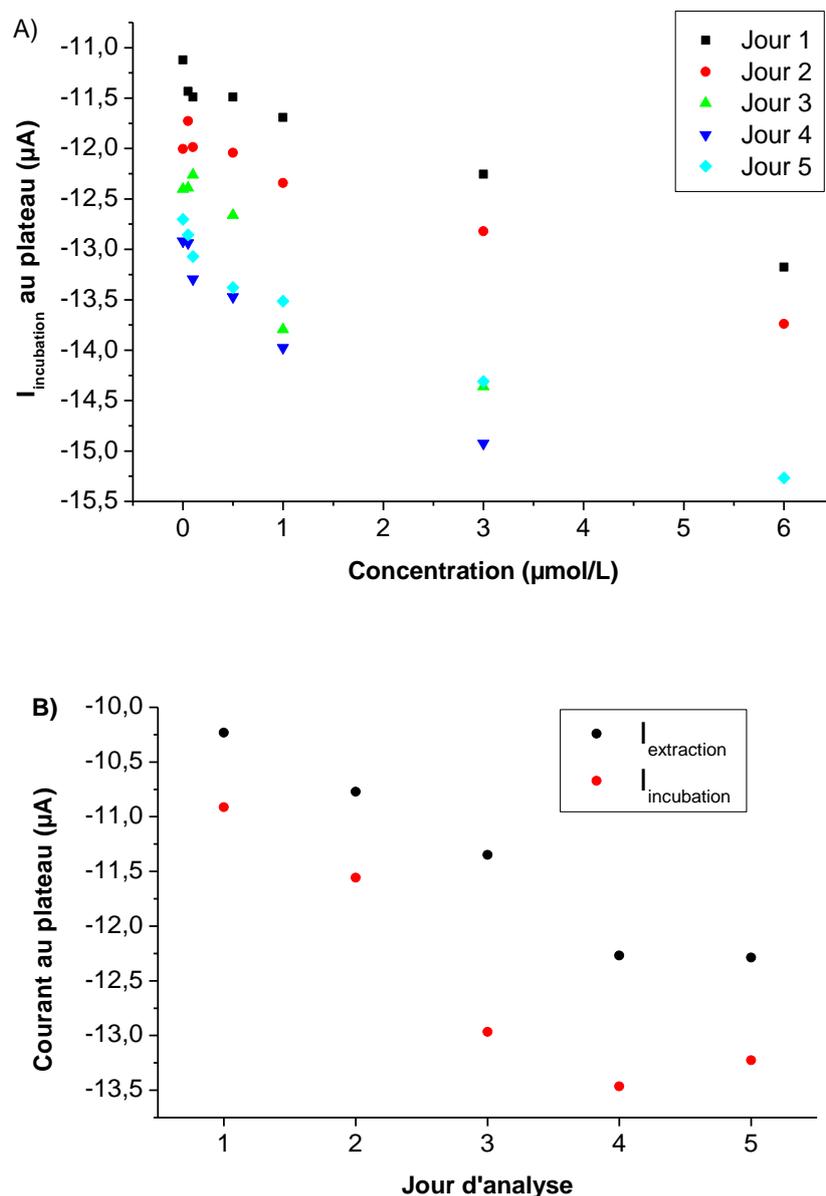


Figure 100 : (A) Ensemble des résultats obtenus sur le réseau 1 (modifié et utilisé dans les conditions du Tableau 12) en prenant la mesure au plateau des courbes EASCV obtenues à partir des $I_{\text{incubation}}$, à 0,1 s uniquement. (B) Comparaison $I_{\text{incubation}}$ et $I_{\text{extraction}}$ à 0,1 s pris au plateau selon les jours pour la concentration de 10^{-6} mol/L.

IV.2.3 Polymère sans empreintes (NIP)

Afin de vérifier la présence de cavités sur le réseau, et évaluer l'existence d'autres phénomènes de rétention, un NIP (*Non-imprinted polymer*) a également été réalisé. Différentes concentrations ont été mesurées afin d'évaluer le signal sur NIP et de le comparer aux courbes réalisées sur MIP (Figure 101).

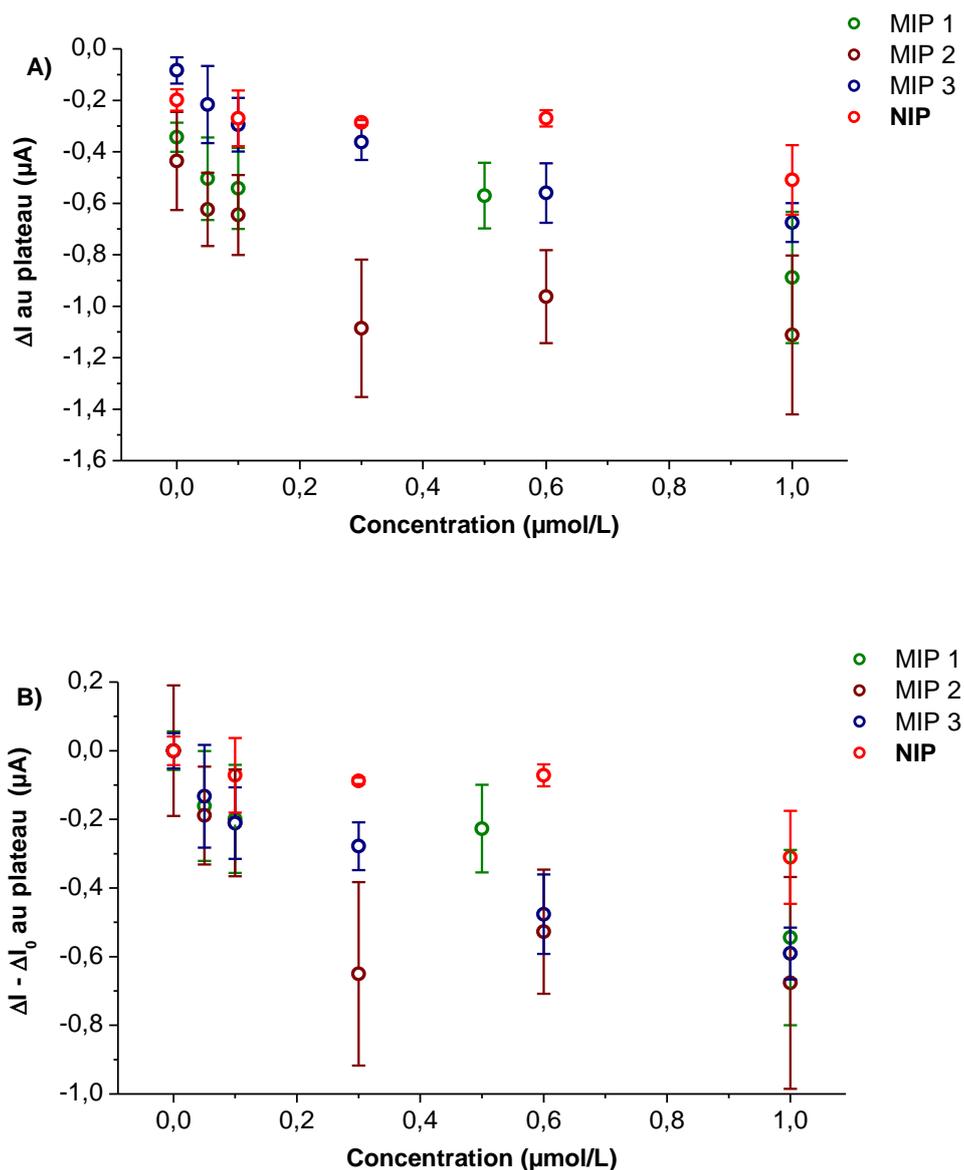


Figure 101 : Comparaison des courbes d'étalonnage sur des réseaux modifiés et utilisés dans les conditions du Tableau 12 pour les MIPs et dans les mêmes conditions sans le 2,4DNT dans la solution de polymérisation pour le NIP, (A) moyenne des ΔI prise au plateau et écart type sur 3 à 5 mesures selon les réseaux et les mesures et (B) moyenne des ΔI corrigée par la valeur de ΔI à 0 mol/L pour chaque réseau.

Un signal de 2,4DNT est observé sur NIP comme sur électrode simple. Ce signal est proche de celui du blanc analytique réalisé sur ce réseau (signal pour $C=0$ mol/L) puis augmente légèrement avec la concentration. La différence entre les signaux du NIP en présence de composé nitré et sans composé nitré (Figure 101-B) est sans doute dû à de l'adsorption ou une part de pénétration des molécules nitrées en surface, processus moins spécifique que les cavités car ne se basant que sur l'affinité chimique. Le signal sur NIP est cependant moins intense que sur MIP quel que soit le réseau considéré. Cela est encore plus visible lorsqu'on considère la Figure 101-B où la mesure du blanc analytique a été soustraite pour chaque réseau. Ces observations signifient qu'il y a bien des cavités favorisant la préconcentration des molécules cibles dans le MIP. Si les phénomènes d'adsorption et/ou de pénétration non spécifiques sont présents sur le NIP, ils doivent l'être aussi sur le MIP et en partie contribuer au signal, en particulier aux concentrations élevées. En effet, la synthèse du MIP est réalisée avec les monomères en large excès par rapport aux molécules cibles et doit donc présenter des portions sans cavités. Ces phénomènes d'adsorption sont généralement difficilement reproductibles et contribuent certainement à l'importance des écarts types mesurés. Aussi, il serait intéressant dans de futurs travaux de retravailler le protocole de mesure afin d'introduire une étape de lavage contrôlé après le bain d'incubation pour éliminer les espèces en surface de la couche de polymère ; pour le moment seul un rinçage à l'aide d'une pissette d'eau distillée est réalisé entre les bains et les analyses électrochimiques. De plus, l'importance du signal du blanc analytique qui varie d'un réseau à l'autre est de nouveau observée ici. Une plus grande homogénéité des résultats est obtenue lorsque l'on soustrait le blanc analytique des valeurs de ΔI (Figure 101-B). Une étude visant à annuler la valeur du blanc analytique en jouant sur la nature des bains d'incubation et d'extraction et/ou en introduisant une étape de lavage contrôlée après le bain d'incubation pourrait permettre d'améliorer les résultats en termes de reproductibilité.

IV.2.4 Sélectivité

Afin de vérifier que la présence des cavités amène de la sélectivité à la modification, deux autres molécules aromatiques proches du 2,4DNT, c'est-à-dire d'autres molécules aromatiques présentant deux groupements nitrés, ont été testées. Des solutions à 5.10^{-7} mol/L de 2,6-dinitrophénol et d'acide 3,5-dinitrobenzoïque ont été analysées sur un réseau modifié avec un MIP pour le 2,4DNT et utilisé avec le même protocole (conditions du Tableau 12). La Figure 102-A compare les résultats obtenus à la courbe d'étalonnage du 2,4DNT réalisée sur le même

réseau modifié. Les valeurs des $\Delta I = I_{\text{incubation}} - I_{\text{extraction}}$ mesurées à cette concentration et corrigées par la mesure du blanc analytique sont comparées plus précisément dans la Figure 102-B.

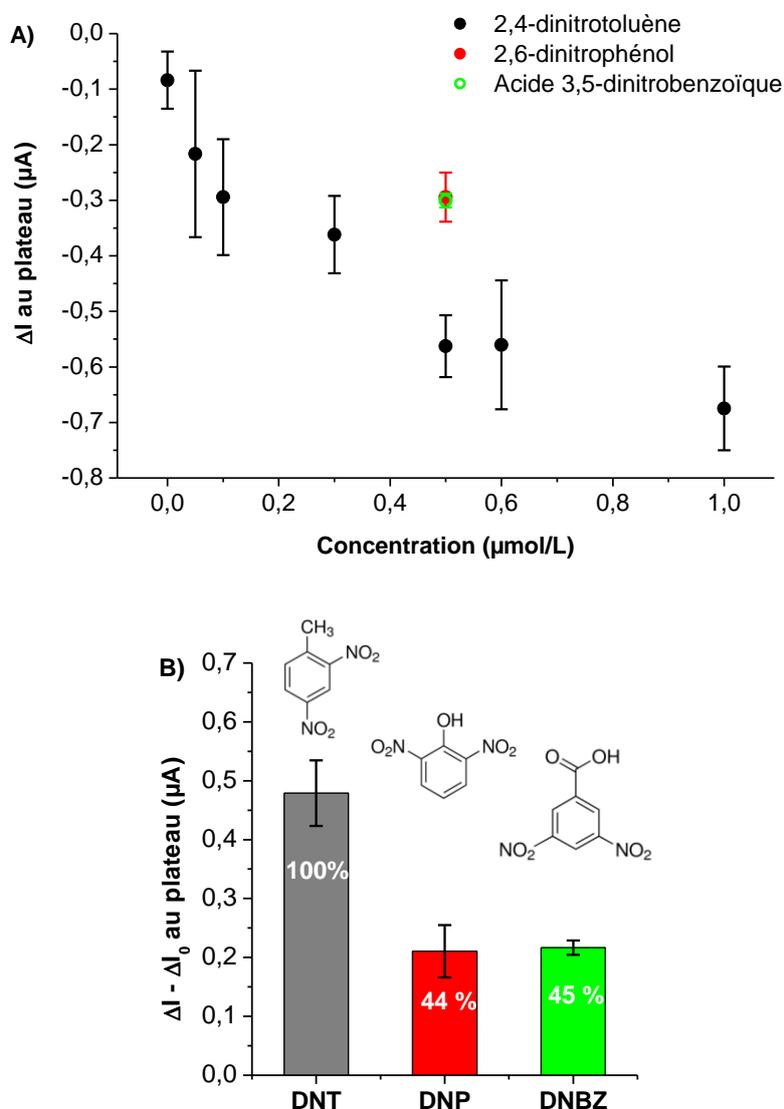


Figure 102 : Comparaison des signaux de 2,6-dinitrophénol (DNP) et d'acide 3,5-dinitrobenzoïque (DNBZ) mesurés sur un réseau d'électrodes (modifié et utilisé dans les conditions du Tableau 12) avec (A) une courbe d'étalonnage de mesure du 2,4DNT obtenue sur le même réseau (mesure du ΔI pris au plateau) et (B) le signal du 2,4DNT à la même concentration de $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, les 3 signaux sont corrigés par la mesure du blanc analytique. Moyenne et écart type sur 3 mesures.

Les deux molécules donnent un signal deux fois moins intense que celui du 2,4DNT pour une même concentration, ce qui montre une sélectivité de la modification. Celle-ci peut être quantifiée en soustrayant la partie du courant due au blanc analytique, ce qui donne une sélectivité de 44% pour le DNP et de 45% pour le DNBZ. L'intensité observée pour ces molécules est de l'ordre de grandeur des intensités de courant obtenus autour de $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ sur le NIP,

ce qui laisse penser que le signal obtenu est simplement dû à de l'adsorption non spécifique des molécules du même type que celle observée sur le NIP. Un protocole permettant de limiter l'adsorption pourrait permettre également d'augmenter la sélectivité du capteur.

Conclusions

Le polymère à empreintes moléculaires à base de polyaniline spécifique aux analogues du TNT a pu être adapté sur des réseaux industriels à base d'encre de carbone. Une méthode de voltammétrie par échantillonnage a montré que la détection du 2,4-dinitrotoluène montre un signal en intensité de courant 4,4 fois plus grand que ce qui avait pu être observé sur électrode simple de carbone vitreux. Une meilleure stabilité et une durée de vie plus longue du capteur ont également pu être observées sur ce nouveau système. Bien que l'établissement de courbes d'étalonnage sur différents réseaux ait montré une inhomogénéité entre les réseaux modifiés, dans deux cas sur trois une limite de détection autour de $1,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L a été calculée, soit presque 10 fois inférieure à celle d'une électrode simple. Il a cependant été observé que l'EASCV dans une matrice MIP entraînait de forts courants résiduels qui ont mené à prendre des temps d'échantillonnage plus long que ce qui se fait usuellement en EASCV, limitant le gain que peut apporter cette méthode. De plus il a été observé que ce signal résiduel évoluait avec le temps, mais le traitement de la mesure par soustraction entre le signal après le bain d'incubation et le signal après le bain d'extraction qui précède a permis de gommer l'impact de ce vieillissement car le signal résiduel évolue de la même manière pour les deux mesures.

L'étude de la détection du 2,4-dinitrotoluène sur une électrode modifiée sans empreintes (NIP), a montré que, comme ce qui avait été vu sur électrode unique, il existait sur ces matrices, telles qu'elles sont utilisées, des phénomènes comme l'adsorption ou une part de pénétration non spécifique. Ces phénomènes peuvent être à l'origine de l'important écart type observé lors des mesures. Nous avons pu mettre en évidence la sélectivité de la modification par MIP pour la mesure de la molécule cible par rapport à deux autres molécules aromatiques dinitrés. Cependant, un signal de base étant toujours présent, des phénomènes non spécifiques entrent en jeu ne permettant pas une spécificité absolue envers la molécule cible.

Les réseaux d'encre de carbone étudiés ont donc permis de valider la modification sur réseaux d'électrodes et les avantages de leur utilisation dans la méthode EASCV. Bien qu'ils présentent l'intérêt d'être peu onéreux et donc jetables, ces réseaux industriels ont montré certaines limites : la nécessité d'un traitement préliminaire des électrodes avant utilisation, une certaine inhomogénéité entre les réseaux, des problèmes réguliers de contacts dus au système

comprenant la tête de lecture, et la fragilité de la couche de carbone sur certaines électrodes. Pour la suite de ces études, il serait donc intéressant de développer directement un protocole de fabrication de réseaux de carbone par des méthodes de photolithographie comme cela a pu être fait pour les réseaux d'or. Ce protocole permettrait notamment de pouvoir contrôler et faire varier la surface des électrodes.

Partie expérimentale

Réactifs et matériels

L'acide sulfurique 95% et l'éthanol absolu ont été achetés chez VWR Chemicals. Le ferricyanure de potassium 99+%, l'acide 3,5-dinitrobenzoïque 99% et l'aniline 99% viennent d'Acros Organic, l'acide phosphorique de Panreac Chimica, la soude 98% d'Alfa Aesar, le 2,6-dinitrophénol de Fluka et le 4-nitrotoluène 99% de Janssen Quimica. L'*o*-phénylènediamine 99% et le 2,4-dinitrotoluène ont été fournis par Sigma Aldrich et l'acétonitrile par Fisher Scientific. L'acide acétique glacial a été acheté chez Carlo Erba. L'aniline a été distillée sous pression réduite et stockée sous atmosphère d'argon au congélateur avant utilisation. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées dans de l'eau ultra pure (EUP) obtenue par un appareil Simplicity UV de Millipore.

Les mesures électrochimiques sur électrodes simples ont été réalisées sur un Potentiostat BioLogic SP-50, avec un système à 3 électrodes. L'électrode de travail était une électrode de carbone vitreux ou d'or (\varnothing 3mm) dans un tube en verre (\varnothing 6 mm) fabriquée au laboratoire, la contre électrode un fil de platine et l'électrode de référence une électrode au calomel saturé, toutes deux fournies par Radiometer Analytical.

Les mesures sur réseaux d'électrodes ont été réalisées sur un potentiostat Versastat 3 de Princeton Applied Research équipé d'un module bas courant, avec un système à 3 électrodes spécifiques placées dans une cage de Faraday. Le réseau et la contre électrode ont été fournis par Atlantec, la tête de mesure a été fabriquée spécifiquement au laboratoire. Les électrodes sont formées d'un circuit imprimé de cuivre, recouvert d'une couche de nickel, d'une couche d'or et d'une encre de carbone sur les surfaces des électrodes de travail : 20 carrés de 1 mm de côté. Les détails de fabrication sont restés confidentiels. L'électrode de référence utilisée, était une électrode au calomel saturé fournie par Radiometer Analytical.

Le traitement des données a été réalisé sur les logiciels des potentiostats EC-lab et VersaStudio ainsi que le logiciel de traitement Origin.

Lavage préliminaire des réseaux d'électrodes de carbone

Les réseaux ne sont pas régénérés, pour chaque modification par un MIP un réseau neuf est utilisé. Le réseau est placé dans 3 bains de 15 minutes sous ultrasons : ethanol absolu, acétonitrile et EUP. Le réseau est ensuite traité électrochimiquement : dans un électrolyte de

tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2, une chronoampérométrie de 4 minutes à 1,5 V est appliquée sur le réseau avec tous les contacts liés, puis une seconde de 2 min est appliquée électrode par électrode. Le réseau est ensuite placé dans un bain d'eau ultra pure sous ultrasons pendant 15 min. La qualité des surfaces des électrodes est ensuite testée en mesurant le signal électrochimique d'une solution à $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L en ferricyanure de potassium dans un tampon phosphate 0,5 mol/L pH 7,2. Si l'écart entre les pics d'oxydation et de réduction n'est pas inférieur à 100 mV sur toutes les électrodes fonctionnelles, le protocole est repris à partir des trois bains. Si au bout de trois protocoles de lavage les surfaces ne sont toujours pas satisfaisantes, le réseau est abandonné.

Modification du réseau

Dans l'électrolyte de polymérisation, Ethanol- H_2SO_4 0,2 mol/L 50/50 (v/v), sont dissous successivement la molécule cible, 10 mmol/L de 4NT ou 2,4DNT selon l'étude, l'oPD (1,2 mmol/L pour le MIP du 4NT et 1,0 mmol/L pour le MIP du 2,4DNT) puis l'aniline (121,8 mmol/L pour le MIP du 4NT et 122,7 mmol/L pour le MIP du 2,4DNT). Lors de la fabrication du NIP, seuls les monomères sont placés en solution. La solution est rigoureusement dégazée par barbotage d'argon. Le réseau à modifier est placé dans deux bains de 5 min sous ultrasons, éthanol absolu puis EUP, avant d'être placé dans la solution pour la polymérisation avec la contre électrode et l'électrode de référence. Après le protocole d'électropolymérisation par voltammétrie cyclique entre -0,1 V et +0,9 V à 50 mV/s, le réseau est sorti, rincé à l'EUP et séché à l'argon. Une première mesure est effectuée par voltammétrie cyclique dans l'électrolyte de mesure pour vérifier la qualité du signal et réduire une grande quantité de molécules modèles. L'électrode est séchée et laissée à l'air pour une nuit.

Protocole de mesure de solution de dérivés nitrés

La mesure se fait en deux étapes, une étape de lavage pour extraire toute molécule restant de la polymérisation ou de la mesure précédente (molécules réduites ou non atteintes par la mesure) et une étape dans la solution à mesurer.

- Extraction: L'électrode est placée dans un bain EUP-éthanol absolu 60-40 v/v pendant 20 min sous agitation sur plateau rotatif à 50 tr/min. Elle est ensuite rincée à l'aide d'une pissette d'EUP et placée dans une cellule contenant l'électrolyte pour la mesure électrochimique.

- **Incubation**: L'électrode est placée dans la solution à mesurer réalisée par dissolution de l'analyte dans un solvant EUP-Ethanol absolu 90-10 v/v. L'incubation est faite sous agitation sur plateau rotatif à 50 tr/min pendant 30 min. L'électrode est ensuite sortie et rincée à l'EUP avant la mesure.

Méthodes électrochimiques d'analyse du composé nitré

Sauf indication contraire, les mesures électrochimiques sont faites dans H₂SO₄ 0,05 mol/L.

- **Voltammétrie cyclique**: chronoampérométrie de 5 secondes à 0 V puis voltammétrie de 3 cycles à 100 mV/s entre -0 V et -0,8 V.
- **EASCV**: Sur chaque électrode du réseau est appliqué un saut de potentiel jusqu'à un potentiel E avec la méthode suivante : (1) Chronoampérométrie de 15 secondes à -0,2 V, (2) Fast pulse de 1 seconde à -0,2 V et (3) Fast Pulse de 0,5 seconde à E Volts. La courbe intensité-potentiel est tracée en prenant la différence entre le signal après le bain d'incubation et le signal après le bain d'extraction tous deux pris à 0,1 seconde après le saut.

Conclusion générale et perspectives

Le travail de cette thèse s'est centré sur le développement de capteurs électrochimiques pour la détection environnementale des molécules aromatiques nitrées et plus spécifiquement des analogues du 2,4,6-trinitrofluorobenzène. Ces molécules toxiques et bioaccumulantes sont présentes dans la nature sous forme de traces dans des matrices complexes. Des électrodes ont été modifiées selon deux types de méthodes dans le but d'apporter de la sélectivité et une plus grande sensibilité au capteur, puis d'appliquer les modifications à l'EASCV, méthode d'analyse originale mise au point au laboratoire basée sur de la voltammétrie par échantillonnage sur réseau d'électrodes.

La première méthode consiste à immobiliser un catalyseur de synthèse, le complexe de titane $(C_5H_5)_2Ti^{III}(OH)_2^{2+}$, présentant un système électroactif réversible et une forte activité catalytique envers la réduction des composés aromatiques nitrés en amines aromatiques. La constante de vitesse apparente de réaction a été estimée à $1,9 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la réduction de l'acide 4-nitrophénylacétique. Cette constante est du même ordre de grandeur que celles reportées pour une nitroréductase immobilisée. Le premier protocole d'immobilisation étudié a consisté en l'encapsulation du complexe dans une couche de Nafion, polymère conducteur, en surface d'une électrode de carbone vitreux. La quantité de Nafion, le choix de l'électrolyte de mesure et la quantité de catalyseur ont été optimisés. Il a été observé que pour obtenir les meilleures limites de détection, il était nécessaire de diminuer la concentration en titanocène. En effet, la détection se fait par suivi de l'effet catalytique, c'est-à-dire la déformation, en présence d'analyte, du signal du complexe de titane, observé par voltammétrie cyclique. Le ratio substrat/catalyseur doit être suffisamment élevé pour observer le signal, ce qui signifie qu'une quantité faible de catalyseur immobilisé est préférable pour pouvoir descendre la limite de détection du capteur. L'analyse d'une série de molécules nitrées a montré la sélectivité du capteur pour les molécules aromatiques et a permis d'obtenir des limites de détection de l'ordre de 10^{-6} mol/L . Ce capteur permettra donc une détection de la concentration totale de ces molécules.

Une reproductibilité moyenne de 15% a été observée, ce qui est cohérent pour ce processus de modification par dépôt puis séchage d'une goutte de Nafion contenant le catalyseur. Bien que le capteur soit assez stable pour réaliser une série de données (stabilité confirmée pour l'établissement de courbes d'étalonnage de 21 mesures), une diminution progressive du signal du titanocène a été observée, correspondant à une perte du catalyseur. Ces deux observations ont mené à l'étude de deux autres protocoles d'immobilisation : l'intégration de nanoparticules d'or chargées négativement dans la couche de Nafion, afin de maintenir le catalyseur par force électrostatique, et le greffage covalent, *via* la fonctionnalisation d'électrode par réduction de sels de diazonium puis réaction avec un titanocène modifié obtenu par

synthèse. Les premiers résultats obtenus pour ces protocoles n'ont pas été probants, mais la reprise de ces études serait intéressante car elle pourrait mener à une modification encore plus performante.

La deuxième méthode de modification étudiée est le dépôt d'un polymère à empreintes moléculaires (MIP) à la surface de l'électrode par électropolymérisation. Un MIP est un film polymère présentant des cavités complémentaires en géométrie et en affinités chimiques à une molécule cible. Cette modification permet une préconcentration spécifique avant la mesure. Dans le cas de cette étude, des MIPs à base de polyaniline ont été formés pour des molécules analogues du TNT. Dans un premier temps le 4-nitrotoluène a été étudié sur électrode simple de carbone vitreux, permettant le choix des monomères (aniline et *o*-phénylènediamine comme réticulant), du ratio des monomères et du protocole de polymérisation par voltammétrie cyclique. La présence de cavités a été confirmée en comparant des mesures entre des électrodes modifiées par une couche de polymère avec et sans la formation d'empreintes. La modification finale a permis d'obtenir un capteur permettant une limite de détection à $1,1 \cdot 10^{-6}$ mol/L pour le 4-nitrotoluène et a pu être adaptée, sans trop de modification du protocole, au 2,4-dinitrotoluène plus proche de la molécule de TNT.

Le protocole d'analyse par une électrode modifiée par un MIP, comprenant une incubation dans la solution à analyser après une étape d'extraction pour vider les cavités, a rapidement été développé en début d'étude afin de pouvoir optimiser certains paramètres de préparation du MIP. Cette étude a pu rendre compte de l'importance du nombre de paramètres à prendre en compte pour la préparation d'électrodes modifiées par des MIPs. Il serait intéressant d'effectuer une étude plus systématique de l'optimisation du protocole d'utilisation, afin de voir si le temps des bains d'extraction et d'incubation peut être réduit (actuellement 1h pour une analyse comprenant les deux bains) ou le signal amélioré et si les interactions non spécifiques, observées sur le polymère sans empreintes, peuvent être diminuées. Cette optimisation pourrait mener à de meilleures limites de détection ou des temps de mesure plus courts mais aussi à l'amélioration de la répétabilité des mesures et de la sélectivité vers une spécificité totale.

Une attention particulière a été apportée à la reproductibilité et la répétabilité afin de pouvoir tester la modification MIP sur un réseau d'électrodes. Un réseau réalisé par un industriel, à base d'électrodes d'encre de carbone, a donc été fonctionnalisé par le MIP développé pour le DNT. Après avoir optimisé les différents paramètres de la méthode par échantillonnage, le capteur ainsi obtenu a montré des réponses en intensité supérieures à une détection sur électrode simple, ainsi qu'une meilleure stabilité du MIP. Une limite de détection allant jusqu'à $1,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L a été calculée, soit presque 10 fois inférieure à celle obtenue sur

électrode simple, et des études ont montré une sélectivité de la détection envers la molécule de DNT par comparaison avec d'autres molécules aromatiques dinitrées.

Les résultats sont donc prometteurs et pourront surement être améliorés avec une optimisation du protocole d'analyse. Par ailleurs, la méthode d'analyse par EASCV a pu mettre en évidence l'importance du signal du blanc qui croit avec le nombre d'analyses démontrant un vieillissement de la matrice de polymère. L'impact de cette variation sur le signal a pu être atténué en soustrayant la mesure faite sans composé nitré de celle réalisée en sa présence. Cependant plusieurs limites venant des réseaux d'électrodes ont pu être observées : surfaces initiales passivées, inhomogénéité des électrodes entre les réseaux, problèmes de contacts avec la tête de lecture, vieillissement rapide du dispositif... Pour l'application finale, il serait nécessaire de développer de nouveaux réseaux d'électrodes en carbone, plus fiables et dont la fabrication pourra être contrôlée. L'utilisation de PPFs (*Pyrolised Photoresist Film*) pourrait permettre d'obtenir des surfaces de carbone homogènes et modifiables chimiquement pour être fonctionnalisées [178]. De plus, les couches de PPF peuvent être utilisées en photolithographie pour fabriquer des réseaux d'électrodes de surfaces contrôlables [179]. Une fois que de nouveaux réseaux d'électrodes seront obtenus les modifications développées durant cette thèse pourront être appliquées. Le protocole de synthèse d'un MIP, ayant déjà été testé sur réseau, pourra être appliqué directement. Dans un laboratoire agréé à l'utilisation du TNT, la synthèse du MIP pourrait finalement être testée et adaptée pour la molécule cible, le TNT.

La modification Nafion-titanocène pourrait être adaptée en surface d'un réseau grâce à un protocole d'enduction par centrifugation (*spin-coating*) [180, 181], permettant une dispersion homogène de la modification à la surface du support. L'immobilisation du complexe de titane par greffage covalent *via* la fonctionnalisation par réduction de sels de diazonium pourrait également être une piste pour une modification de réseaux ne nécessitant pas de matériel spécifique.

L'étape finale du développement de ce capteur environnemental serait l'intégration du réseau modifié dans un dispositif miniaturisé portable adapté à l'EASCV.

Références bibliographiques

- [1] K. Levsen, P. Mussmann, E. Berger-Preiß, A. Preiss, D. Volmer, and G. Wünsch, "Analysis of Nitroaromatics and Nitramines in Ammunition Waste Water and in Aqueous Samples from Former Ammunition Plants and Other Military Sites Analyse von Nitroaromaten und Nitraminen in Munitionsabwasser und wäßrigen Proben ehemaliger Munitionsfabriken und anderen Rüstungsaltslasten," *CLEAN-Soil, Air, Water*, vol. 21, pp. 153-166, 1993.
- [2] H. I. Amaral, J. Fernandes, M. Berg, R. P. Schwarzenbach, and R. Kipfer, "Assessing TNT and DNT groundwater contamination by compound-specific isotope analysis and ^3H - ^3He groundwater dating: a case study in Portugal," *Chemosphere*, vol. 77, pp. 805-812, 2009.
- [3] A. B. Crockett, H. D. Craig, T. F. Jenkins, and W. E. Sisk, "Field sampling and selecting on-site analytical methods for explosives in soil," Idaho National Engineering Lab., Idaho Falls, ID (United States)1996.
- [4] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), "Toxicological Profile for 2, 4, 6-Trinitrotoluene," Atlanta, GA: US Department of Health and Human Services, Public Health Service1995.
- [5] M. Nahen, D. Bahnemann, R. Dillert, and G. Fels, "Photocatalytic degradation of trinitrotoluene: reductive and oxidative pathways," *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, vol. 110, pp. 191-199, 1997.
- [6] C. C. Andrews and J. L. Osmon, "The effects of ultraviolet light on TNT in aqueous solutions," NAVAL WEAPONS SUPPORT CENTER CRANE IN WEAPONS QUALITY ENGINEERING CENTER1975.
- [7] D. A. Cataldo, S. D. Harvey, R. J. Fellows, R. M. Beam, and B. D. McVeety, "An evaluation of the environmental fate and behavior of munitions materiel (TNT, RDX) in soil and plant systems. Environmental fate and behavior of TNT," BATTELLE MEMORIAL INST RICHLAND WA PACIFIC NORTHWEST LABS1989.
- [8] United States Environmental Protection Agency, "Technical Fact Sheet - 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT), EPA 505-F-17-009," ed. Office of Land and Emergency Management, 2017.
- [9] D. S. Moore, "Instrumentation for trace detection of high explosives," *Review of Scientific Instruments*, vol. 75, pp. 2499-2512, 2004.
- [10] S. Singh, "Sensors—an effective approach for the detection of explosives," *Journal of hazardous materials*, vol. 144, pp. 15-28, 2007.
- [11] J. Wang, "Electrochemical sensing of explosives," in *Counterterrorist detection techniques of explosives*, ed: Elsevier, 2007, pp. 91-107.
- [12] A. Y. Holly, D. A. DeTata, S. W. Lewis, and D. S. Silvester, "Recent Developments in the Electrochemical Detection of Explosives: Towards Field-Deployable Devices for Forensic Science," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2017.
- [13] M. Taillefert, G. W. Luther III, and D. B. Nuzzio, "The application of electrochemical tools for in situ measurements in aquatic systems," *Electroanalysis*, vol. 12, pp. 401-412, 2000.
- [14] O. Lavastre, D. Floner, and F. Geneste, "Electrochemical method and device for voltammetric analysis " WO 2006108759, 2006.
- [15] Y.-S. Keum and Q. X. Li, "Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron," *Chemosphere*, vol. 54, pp. 255-263, 2004/01/01/ 2004.
- [16] K.-S. Ju and R. E. Parales, "Nitroaromatic Compounds, from Synthesis to Biodegradation," *Microbiology and Molecular Biology Reviews : MMBR*, vol. 74, pp. 250-272, 2010.
- [17] D. Hartter, "The Use and Importance of nitroaromatic chemicals in the chemical industry," in *Toxicity of nitroaromatic compounds*. vol. 1, D. E. Rickert, Ed., ed, 1985, pp. 1-14.
- [18] D. Hartter, *Toxicity of nitroaromatic compounds*, 1985.
- [19] F. Haber and C. Schmidt, "Über den Reduktionsvorgang bei der elektrisch Reduktion des Nitrobenzols," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 32U, pp. 271-287, 1900.
- [20] H. Lund, "Cathodic reduction of nitro and related compounds," in *Organic electrochemistry*. vol. 4, ed, 2001, pp. 379-409.

- [21] A. Üzer, Ş. Sağlam, Y. Tekdemir, B. Ustamehmetoğlu, E. Sezer, E. Erçağ, *et al.*, "Determination of nitroaromatic and nitramine type energetic materials in synthetic and real mixtures by cyclic voltammetry," *Talanta*, vol. 115, pp. 768-778, 2013/10/15/ 2013.
- [22] Y. Qu, Y. Liu, T. Zhou, G. Shi, and L. Jin, "Electrochemical Sensor Prepared from Molecularly Imprinted Polymer for Recognition of 1, 3-Dinitrobenzene (DNB)," *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 27, pp. 2043-2048, 2009.
- [23] H. G. Prabu, M. Talawar, T. Mukundan, and S. Asthana, "Studies on the utilization of stripping voltammetry technique in the detection of high-energy materials," *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, vol. 47, p. 87, 2011.
- [24] J. Squella, S. Bollo, and L. Núñez-Vergara, "Recent developments in the electrochemistry of some nitro compounds of biological significance," *Current Organic Chemistry*, vol. 9, pp. 565-581, 2005.
- [25] A. Cyr, E. Laviron, and J. Lessard, "Electrochemical behaviour of nitrobenzene and phenylhydroxylamine on copper rotating disk electrodes," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 263, pp. 69-78, 1989.
- [26] D. Fine and M. Miles, "The reduction of propyleneglycol dinitrate, nitroglycerin, dinitrotoluene, and trinitrotoluene on silver electrodes," *Analytica chimica acta*, vol. 153, pp. 141-147, 1983.
- [27] C. K. Chua and M. Pumera, "Influence of Methyl Substituent Position on Redox Properties of Nitroaromatics Related to 2, 4, 6-Trinitrotoluene," *Electroanalysis*, vol. 23, pp. 2350-2356, 2011.
- [28] C. K. Chua, M. Pumera, and L. r. Rulíšek, "Reduction pathways of 2, 4, 6-trinitrotoluene: an electrochemical and theoretical study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 4243-4251, 2012.
- [29] K. Bratin, P. Kissinger, R. C. Briner, and C. S. Bruntlett, "Determination of nitro aromatic, nitramine, and nitrate ester explosive compounds in explosive mixtures and gunshot residue by liquid chromatography and reductive electrochemical detection," *Analytica Chimica Acta*, vol. 130, pp. 295-311, 1981.
- [30] M. Galik, A. M. O'Mahony, and J. Wang, "Cyclic and Square-Wave Voltammetric Signatures of Nitro-Containing Explosives," *Electroanalysis*, vol. 23, pp. 1193-1204, 2011.
- [31] K. Ayoub, E. D. van Hullebusch, M. Cassir, and A. Bermond, "Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review," *Journal of hazardous materials*, vol. 178, pp. 10-28, 2010.
- [32] J. D. Rodgers and N. J. Bunce, "Electrochemical treatment of 2, 4, 6-trinitrotoluene and related compounds," *Environmental science & technology*, vol. 35, pp. 406-410, 2001.
- [33] D. M. Gilbert and T. C. Sale, "Sequential electrolytic oxidation and reduction of aqueous phase energetic compounds," *Environmental science & technology*, vol. 39, pp. 9270-9277, 2005.
- [34] F. Akhgari, H. Fattahi, and Y. M. Oskoei, "Recent advances in nanomaterial-based sensors for detection of trace nitroaromatic explosives," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 221, pp. 867-878, 2015.
- [35] J. Wang, "Electrochemical sensing of explosives," *Electroanalysis*, vol. 19, pp. 415-423, 2007.
- [36] S. Hrapovic, E. Majid, Y. Liu, K. Male, and J. H. Luong, "Metallic nanoparticle- carbon nanotube composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds," *Analytical chemistry*, vol. 78, pp. 5504-5512, 2006.
- [37] J.-C. Chen, J.-L. Shih, C.-H. Liu, M.-Y. Kuo, and J.-M. Zen, "Disposable electrochemical sensor for determination of nitroaromatic compounds by a single-run approach," *Analytical Chemistry*, vol. 78, pp. 3752-3757, 2006.
- [38] T. Alizadeh, M. Zare, M. R. Ganjali, P. Norouzi, and B. Tavana, "A new molecularly imprinted polymer (MIP)-based electrochemical sensor for monitoring 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) in natural waters and soil samples," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 25, pp. 1166-1172, 2010.

- [39] S. A. Trammell, F. Velez, P. T. Charles, and A. Kusterbeck, "Electrochemical detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene using interdigitated array electrodes," *Analytical Letters*, vol. 41, pp. 2634-2645, 2008.
- [40] C. Tan, M. Z. M. Nasir, A. Ambrosi, and M. Pumera, "3D printed electrodes for detection of nitroaromatic explosives and nerve agents," *Analytical chemistry*, vol. 89, pp. 8995-9001, 2017.
- [41] H. S. Toh, A. Ambrosi, and M. Pumera, "Electrocatalytic effect of ZnO nanoparticles on reduction of nitroaromatic compounds," *Catalysis Science & Technology*, vol. 3, pp. 123-127, 2013.
- [42] B. K. Ong, H. L. Poh, C. K. Chua, and M. Pumera, "Graphenes Prepared by Hummers, Staudenmaier and Hofmann Methods for Analysis of TNT-Based Nitroaromatic Explosives in Seawater," *Electroanalysis*, vol. 24, pp. 2085-2093, 2012.
- [43] B. Filanovsky, B. Markovsky, T. Bourenko, N. Perkas, R. Persky, A. Gedanken, *et al.*, "Carbon electrodes modified with TiO₂/metal nanoparticles and their application for the detection of trinitrotoluene," *Advanced Functional Materials*, vol. 17, pp. 1487-1492, 2007.
- [44] K. Ahmad, A. Mohammad, P. Mathur, and S. M. Mobin, "Preparation of SrTiO₃ perovskite decorated rGO and electrochemical detection of nitroaromatics," *Electrochimica Acta*, vol. 215, pp. 435-446, 2016.
- [45] H.-X. Zhang, A.-M. Cao, J.-S. Hu, L.-J. Wan, and S.-T. Lee, "Electrochemical sensor for detecting ultratrace nitroaromatic compounds using mesoporous SiO₂-modified electrode," *Analytical chemistry*, vol. 78, pp. 1967-1971, 2006.
- [46] H.-X. Zhang and J.-H. Zhang, "Voltammetric detection of nitroaromatic compounds using carbon-nanomaterials-based electrodes," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 89, pp. 8-12, 2010.
- [47] C.-X. Yuan, Y.-R. Fan, H.-X. Guo, J.-X. Zhang, Y.-L. Wang, D.-L. Shan, *et al.*, "A new electrochemical sensor of nitro aromatic compound based on three-dimensional porous Pt-Pd nanoparticles supported by graphene-multiwalled carbon nanotube composite," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 58, pp. 85-91, 2014.
- [48] J. Wang, R. K. Bhada, J. Lu, and D. MacDonald, "Remote electrochemical sensor for monitoring TNT in natural waters," *Analytica Chimica Acta*, vol. 361, pp. 85-91, 1998.
- [49] L. Agüí, D. Vega-Montenegro, P. Yáñez-Sedeño, and J. M. Pingarrón, "Rapid voltammetric determination of nitroaromatic explosives at electrochemically activated carbon-fibre electrodes," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 382, pp. 381-387, 2005.
- [50] J. Zang, C. X. Guo, F. Hu, L. Yu, and C. M. Li, "Electrochemical detection of ultratrace nitroaromatic explosives using ordered mesoporous carbon," *Analytica chimica acta*, vol. 683, pp. 187-191, 2011.
- [51] C. X. Guo, Y. Lei, and C. M. Li, "Porphyrin functionalized graphene for sensitive electrochemical detection of ultratrace explosives," *Electroanalysis*, vol. 23, pp. 885-893, 2011.
- [52] L. Tang, H. Feng, J. Cheng, and J. Li, "Uniform and rich-wrinkled electrophoretic deposited graphene film: a robust electrochemical platform for TNT sensing," *Chemical communications*, vol. 46, pp. 5882-5884, 2010.
- [53] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy, and C. G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications* vol. 2: wiley New York, 1980.
- [54] J. G. Osteryoung and R. A. Osteryoung, "Square wave voltammetry," *Analytical Chemistry*, vol. 57, pp. 101-110, 1985.
- [55] M. Krausa, J. Doll, K. Schorb, W. Böke, and G. Hambitzer, "Fast electrochemical Detection of Nitro- and Aminoaromatics in Soils and Liquids," *Propellants, explosives, pyrotechnics*, vol. 22, pp. 156-159, 1997.
- [56] J. Wang and M. Pumera, "Microchip flow-injection analysis of trace 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) using mercury-amalgam electrochemical detector," *Talanta*, vol. 69, pp. 984-987, 2006.

- [57] W. De Araujo and T. Paixao, "Fabrication of disposable electrochemical devices using silver ink and office paper," *Analyst*, vol. 139, pp. 2742-2747, 2014.
- [58] A. C. Roy, V. Nisha, C. Dhand, M. A. Ali, and B. Malhotra, "Molecularly imprinted polyaniline-polyvinyl sulphonic acid composite based sensor for para-nitrophenol detection," *Analytica chimica acta*, vol. 777, pp. 63-71, 2013.
- [59] N. P. Saravanan, S. Venugopalan, N. Senthilkumar, P. Santhosh, B. Kavita, and H. G. Prabu, "Voltammetric determination of nitroaromatic and nitramine explosives contamination in soil," *Talanta*, vol. 69, pp. 656-662, 2006.
- [60] J. Wang, F. Lu, D. MacDonald, J. Lu, M. E. Ozsoz, and K. R. Rogers, "Screen-printed voltammetric sensor for TNT," *Talanta*, vol. 46, pp. 1405-1412, 1998.
- [61] J. De Sanoit, E. Vanhove, P. Mailley, and P. Bergonzo, "Electrochemical diamond sensors for TNT detection in water," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 5688-5693, 2009.
- [62] A. Hilmi, J. H. T. Luong, and A.-L. Nguyen, "Development of Electrokinetic Capillary Electrophoresis Equipped with Amperometric Detection for Analysis of Explosive Compounds," *Analytical Chemistry*, vol. 71, pp. 873-878, 1999/02/01 1999.
- [63] J. S. Caygill, S. D. Collyer, J. L. Holmes, F. Davis, and S. P. Higson, "Disposable screen-printed sensors for the electrochemical detection of TNT and DNT," *Analyst*, vol. 138, pp. 346-352, 2013.
- [64] K. Malzahn, J. R. Windmiller, G. Valdés-Ramírez, M. J. Schöning, and J. Wang, "Wearable electrochemical sensors for in situ analysis in marine environments," *Analyst*, vol. 136, pp. 2912-2917, 2011.
- [65] D.-e. Jiang, B. G. Sumpter, and S. Dai, "How do aryl groups attach to a graphene sheet?," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 23628-23632, 2006.
- [66] S. M. Tan, C. K. Chua, and M. Pumera, "Graphenes prepared from multi-walled carbon nanotubes and stacked graphene nanofibers for detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) in seawater," *Analyst*, vol. 138, pp. 1700-1704, 2013.
- [67] T.-W. Chen, J.-Y. Xu, Z.-H. Sheng, K. Wang, F.-B. Wang, T.-M. Liang, *et al.*, "Enhanced electrocatalytic activity of nitrogen-doped graphene for the reduction of nitro explosives," *Electrochemistry Communications*, vol. 16, pp. 30-33, 2012.
- [68] T. W. Chen, Z. H. Sheng, K. Wang, F. B. Wang, and X. H. Xia, "Determination of explosives using electrochemically reduced graphene," *Chemistry-An Asian Journal*, vol. 6, pp. 1210-1216, 2011.
- [69] M. S. Goh and M. Pumera, "Graphene-based electrochemical sensor for detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) in seawater: the comparison of single-, few-, and multilayer graphene nanoribbons and graphite microparticles," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 399, pp. 127-131, 2011.
- [70] J. Wang, S. B. Hocevar, and B. Ogorevc, "Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2, 4, 6-trinitrotoluene," *Electrochemistry Communications*, vol. 6, pp. 176-179, 2004.
- [71] S. Wu, X. Lan, L. Cui, L. Zhang, S. Tao, H. Wang, *et al.*, "Application of graphene for preconcentration and highly sensitive stripping voltammetric analysis of organophosphate pesticide," *Analytica chimica acta*, vol. 699, pp. 170-176, 2011.
- [72] S. Pan, L. Wang, X. Chen, Y. Tang, Y. Chen, Y. Sun, *et al.*, "Enhanced electrochemical sensing of nitroaromatic compounds based on hydroxyl modified carbon submicroparticles," *Electrochimica Acta*, vol. 203, pp. 301-308, 2016.
- [73] J. Riedel, M. Berthold, and U. Guth, "Electrochemical determination of dissolved nitrogen-containing explosives," *Electrochimica Acta*, vol. 128, pp. 85-90, 2014.
- [74] S. Guo, D. Wen, Y. Zhai, S. Dong, and E. Wang, "Platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet: one-pot, rapid synthesis, and used as new electrode material for electrochemical sensing," *ACS nano*, vol. 4, pp. 3959-3968, 2010.
- [75] H. T. T. Vu, H. T. V. Le, Y. T. H. Pham, H. Q. Le, and P. H. Pham, "Electrochemical Detection of TNT by Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry at Carbon Paste Electrode Modified by 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 37, pp. 378-385, 2016.

- [76] M. Krausa and K. Schorb, "Trace detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene in the gaseous phase by cyclic voltammetry1," *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 461, pp. 10-13, 1999.
- [77] J. Wang and S. Thongngamdee, "On-line electrochemical monitoring of (TNT) 2, 4, 6-trinitrotoluene in natural waters," *Analytica Chimica Acta*, vol. 485, pp. 139-144, 2003.
- [78] X. Fu, R. F. Benson, J. Wang, and D. Fries, "Remote underwater electrochemical sensing system for detecting explosive residues in the field," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 106, pp. 296-301, 2005.
- [79] J. Wang, "Electrochemical Sensing of Nitroaromatic Explosives," Dordrecht, 2004, pp. 131-142.
- [80] T.-P. Huynh, M. Sosnowska, J. W. Sobczak, C. B. Kc, V. N. Nesterov, F. D'Souza, *et al.*, "Simultaneous chronoamperometry and piezoelectric microgravimetry determination of nitroaromatic explosives using molecularly imprinted thiophene polymers," *Analytical chemistry*, vol. 85, pp. 8361-8368, 2013.
- [81] C. Wang, J. Shang, Y. Lan, T. Tian, H. Wang, X. Chen, *et al.*, "Metal–Organic Polyhedra Cages Immobilized on a Plasmonic Substrate for Sensitive Detection of Trace Explosives," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, pp. 6009-6017, 2015.
- [82] X.-C. Fu, X. Chen, J. Wang, J.-H. Liu, and X.-J. Huang, "Amino functionalized mesoporous silica microspheres with perpendicularly aligned mesopore channels for electrochemical detection of trace 2, 4, 6-trinitrotoluene," *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp. 102-107, 2010.
- [83] K. Sablok, V. Bhalla, P. Sharma, R. Kaushal, S. Chaudhary, and C. R. Suri, "Amine functionalized graphene oxide/CNT nanocomposite for ultrasensitive electrochemical detection of trinitrotoluene," *Journal of hazardous materials*, vol. 248, pp. 322-328, 2013.
- [84] H.-X. Zhang, J.-S. Hu, C.-J. Yan, L. Jiang, and L.-J. Wan, "Functionalized carbon nanotubes as sensitive materials for electrochemical detection of ultra-trace 2, 4, 6-trinitrotoluene," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, pp. 3567-3572, 2006.
- [85] M. A. Fierke, E. J. Olson, P. Bühlmann, and A. Stein, "Receptor-based detection of 2, 4-dinitrotoluene using modified three-dimensionally ordered macroporous carbon electrodes," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 4, pp. 4731-4739, 2012.
- [86] R. G. Bozic, A. C. West, and R. Levicky, "Square wave voltammetric detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene and 2, 4-dinitrotoluene on a gold electrode modified with self-assembled monolayers," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 133, pp. 509-515, 2008.
- [87] D. Nie, D. Jiang, D. Zhang, Y. Liang, Y. Xue, T. Zhou, *et al.*, "Two-dimensional molecular imprinting approach for the electrochemical detection of trinitrotoluene," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 156, pp. 43-49, 2011.
- [88] H.-X. Zhang, Q. Chen, R. Wen, J.-S. Hu, and L.-J. Wan, "Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on detection sensitivity of ultratrace nitroaromatic compounds," *Analytical chemistry*, vol. 79, pp. 2179-2183, 2007.
- [89] A. Palma-Cando and U. Scherf, "Electrogenerated thin films of microporous polymer networks with remarkably increased electrochemical response to nitroaromatic analytes," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, pp. 11127-11133, 2015.
- [90] G. Shi, Y. Qu, Y. Zhai, Y. Liu, Z. Sun, J. Yang, *et al.*, "{MSU/PDDA} n LBL assembled modified sensor for electrochemical detection of ultratrace explosive nitroaromatic compounds," *Electrochemistry communications*, vol. 9, pp. 1719-1724, 2007.
- [91] S. Cotchim, P. Thavarungkul, P. Kanatharana, and W. Limbut, "A new strategy for 2, 4, 6-Trinitrotoluene adsorption and electrochemical reduction on poly (melamine)/graphene oxide modified electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 184, pp. 102-110, 2015.
- [92] W. Chen, Y. Wang, C. Brückner, C. M. Li, and Y. Lei, "Poly [meso-tetrakis (2-thienyl) porphyrin] for the sensitive electrochemical detection of explosives," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 147, pp. 191-197, 2010.
- [93] Ş. Sağlam, A. Üzer, Y. Tekdemir, E. Erçağ, and R. Apak, "Electrochemical sensor for nitroaromatic type energetic materials using gold nanoparticles/poly (o-phenylenediamine–aniline) film modified glassy carbon electrode," *Talanta*, vol. 139, pp. 181-188, 2015.

- [94] F. Wang, W. Wang, B. Liu, Z. Wang, and Z. Zhang, "Copolyptide-doped polyaniline nanofibers for electrochemical detection of ultratrace trinitrotoluene," *Talanta*, vol. 79, pp. 376-382, 2009.
- [95] T. Yang, R. Yu, H. Chen, R. Yang, S. Wang, X. Luo, *et al.*, "Electrochemical preparation of thin-layered molybdenum disulfide-poly (m-aminobenzenesulfonic acid) nanocomposite for TNT detection," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 781, pp. 70-75, 2016.
- [96] F. Yan, Y. He, L. Ding, and B. Su, "Highly ordered binary assembly of silica mesochannels and surfactant micelles for extraction and electrochemical analysis of trace nitroaromatic explosives and pesticides," *Analytical chemistry*, vol. 87, pp. 4436-4441, 2015.
- [97] H. A. Yu, J. Lee, S. W. Lewis, and D. S. Silvester, "Detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene using a miniaturized, disposable electrochemical sensor with an ionic liquid gel-polymer electrolyte film," *Analytical chemistry*, vol. 89, pp. 4729-4736, 2017.
- [98] S. Guo, D. Wen, Y. Zhai, S. Dong, and E. Wang, "Ionic liquid-graphene hybrid nanosheets as an enhanced material for electrochemical determination of trinitrotoluene," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, pp. 3475-3481, 2011.
- [99] C. X. Guo, Z. S. Lu, Y. Lei, and C. M. Li, "Ionic liquid-graphene composite for ultratrace explosive trinitrotoluene detection," *Electrochemistry Communications*, vol. 12, pp. 1237-1240, 2010.
- [100] L. Shi, A. Hou, L. Chen, and Z. Wang, "Electrochemical sensor prepared from molecularly imprinted polymer for recognition of TNT," *Polymer Composites*, vol. 36, pp. 1280-1285, 2015.
- [101] A. Gómez-Caballero, N. Unceta, M. A. Goicolea, and R. J. Barrio, "Evaluation of the selective detection of 4, 6-dinitro-o-cresol by a molecularly imprinted polymer based microsensor electrosynthesized in a semiorganic media," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 130, pp. 713-722, 2008.
- [102] Z. Guo, A. Florea, C. Cristea, F. Bessueille, F. Vocanson, F. Goutaland, *et al.*, "1, 3, 5-Trinitrotoluene detection by a molecularly imprinted polymer sensor based on electropolymerization of a microporous-metal-organic framework," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 207, pp. 960-966, 2015.
- [103] M. Riskin, R. Tel-Vered, T. Bourenko, E. Granot, and I. Willner, "Imprinting of molecular recognition sites through electropolymerization of functionalized Au nanoparticles: development of an electrochemical TNT sensor based on π -donor- acceptor interactions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 9726-9733, 2008.
- [104] R. G. Smith, N. D'Souza, and S. Nicklin, "A review of biosensors and biologically-inspired systems for explosives detection," *Analyst*, vol. 133, pp. 571-584, 2008.
- [105] A. M. O'Mahony, G. Valdés-Ramírez, J. R. Windmiller, I. A. Samek, and J. Wang, "Orthogonal Detection of Nitroaromatic Explosives via Direct Voltammetry Coupled to Enzyme-Mediated Biocatalysis," *Electroanalysis*, vol. 24, pp. 1811-1816, 2012.
- [106] C. Gwenin, M. Kalaji, P. Williams, and R. Jones, "The orientationally controlled assembly of genetically modified enzymes in an amperometric biosensor," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 22, pp. 2869-2875, 2007.
- [107] Z. Naal, J.-H. Park, S. Bernhard, J. Shapleigh, C. Batt, and H. Abruna, "Amperometric TNT biosensor based on the oriented immobilization of a nitroreductase maltose binding protein fusion," *Analytical chemistry*, vol. 74, pp. 140-148, 2002.
- [108] M. D. P. T. Sotomayor, A. A. Tanaka, and L. T. Kubota, "Development of an enzymeless biosensor for the determination of phenolic compounds," *Analytica Chimica Acta*, vol. 455, pp. 215-223, 2002.
- [109] L. Özcan, Y. Şahin, and H. Türk, "Non-enzymatic glucose biosensor based on overoxidized polypyrrole nanofiber electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine tetrasulfonate," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 24, pp. 512-517, 2008.
- [110] S. M. Mobin, B. J. Sanghavi, A. K. Srivastava, P. Mathur, and G. K. Lahiri, "Biomimetic sensor for certain phenols employing a copper (II) complex," *Analytical chemistry*, vol. 82, pp. 5983-5992, 2010.

- [111] M. Boulkroune, A. Lemaire, A. Chibani, and F. Geneste, "Monocopper complex based on N-tripodal ligand immobilized in a Nafion® film for biomimetic detection of catechols: Application to dopamine," *Electrochimica Acta*, vol. 221, pp. 80-85, 2016.
- [112] A. A. Karyakin and E. E. Karyakina, "Prussian Blue-based 'artificial peroxidase' as a transducer for hydrogen peroxide detection. Application to biosensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 57, pp. 268-273, 1999.
- [113] D. Floner, L. Laglaine, and C. Moinet, "Indirect electrolysis involving an ex-cell two-phase process. Reduction of nitrobenzenes with a titanium complex as mediator," *Electrochimica acta*, vol. 42, pp. 525-529, 1997.
- [114] I. Saidi, I. Soutrel, F. Fourcade, A. Amrane, N. Bellakhal, and F. Geneste, "Electrocatalytic reduction of metronidazole using titanocene/Nafion®-modified graphite felt electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 191, pp. 821-831, 2016.
- [115] M. Zaghdoudi, F. Fourcade, I. Soutrel, D. Floner, A. Amrane, H. Maghraoui-Meherzi, *et al.*, "Direct and indirect electrochemical reduction prior to a biological treatment for dimetridazole removal," *Journal of hazardous materials*, vol. 335, pp. 10-17, 2017.
- [116] A. J. Seen, "Nafion: an excellent support for metal-complex catalysts," *Journal of molecular catalysis A: chemical*, vol. 177, pp. 105-112, 2001.
- [117] A. S. Kumar, P. Swetha, and K. C. Pillai, "Enzyme-less and selective electrochemical sensing of catechol and dopamine using ferrocene bound Nafion membrane modified electrode," *Analytical Methods*, vol. 2, pp. 1962-1968, 2010.
- [118] A. Guadalupe, K. Liu, and H. Abruna, "Transport properties of cationic dyes in nafion films: unusually high diffusion coefficients and aggregation effects," *Electrochimica acta*, vol. 36, pp. 881-887, 1991.
- [119] M. E. Snowden, M. A. Edwards, N. C. Rudd, J. V. Macpherson, and P. R. Unwin, "Intrinsic electrochemical activity of single walled carbon nanotube-Nafion assemblies," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 5030-5038, 2013.
- [120] C. R. Martin, I. Rubinstein, and A. J. Bard, "Polymer films on electrodes. 9. Electron and mass transfer in Nafion films containing tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (2+)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 104, pp. 4817-4824, 1982.
- [121] W. He, J.-M. Fontmorin, P. Hapiot, I. Soutrel, D. Floner, F. Fourcade, *et al.*, "A new bipyridyl cobalt complex for reductive dechlorination of pesticides," *Electrochimica Acta*, vol. 207, pp. 313-320, 2016.
- [122] O. Fontaine, C. Lagrost, J. Ghilane, P. Martin, G. Trippé, C. Fave, *et al.*, "Mass transport and heterogeneous electron transfer of a ferrocene derivative in a room-temperature ionic liquid," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 632, pp. 88-96, 2009.
- [123] J.-M. Savéant, *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry: an electrochemical approach to electron transfer chemistry* vol. 13: John Wiley & Sons, 2006.
- [124] C. Andrieux, P. Hapiot, and J. S. Véant, "Electron transfer coupling of diffusional pathways. Homogeneous redox catalysis of dioxygen reduction by the methylviologen cation radical in acidic dimethylsulfoxide," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 189, pp. 121-133, 1985.
- [125] J. Stadlbauer, B. Ng, and D. C. Walker, "The role of substituents on the addition of muonium to aromatics: As seen through muonium-radicals in allyl benzene compared to styrene, and from hammett parameters in aqueous solution," *Hyperfine Interactions*, vol. 32, pp. 721-725, 1986.
- [126] T. B. Hofstetter, C. G. Heijman, S. B. Haderlein, C. Holliger, and R. P. Schwarzenbach, "Complete reduction of TNT and other (poly) nitroaromatic compounds under iron-reducing subsurface conditions," *Environmental science & technology*, vol. 33, pp. 1479-1487, 1999.
- [127] M. Chollet, J.-L. Burgot, and C. Moinet, "Selective indirect electroreduction of 5-(nitrophenyl)-1, 2-dithiole-3-thiones," *Electrochimica acta*, vol. 44, pp. 201-206, 1998.
- [128] G. Mokdsi and M. M. Harding, "Water soluble, hydrolytically stable derivatives of the antitumor drug titanocene dichloride and binding studies with nucleotides1," *Journal of organometallic chemistry*, vol. 565, pp. 29-35, 1998.

- [129] D. MacDougall and W. B. Crummett, "Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry," *Analytical Chemistry*, vol. 52, pp. 2242-2249, 1980.
- [130] M. Zaghdoudi, L. Moreaud, P. Even-Hernandez, V. Marchi, F. Fourcade, A. Amrane, *et al.*, "Immobilization of synthetic gold nanoparticles on a three-dimensional porous electrode," *Electrochemistry Communications*, vol. 88, pp. 15-18, 2018.
- [131] J. J. Gooding, "Advances in interfacial design for electrochemical biosensors and sensors: aryl diazonium salts for modifying carbon and metal electrodes," *Electroanalysis*, vol. 20, pp. 573-582, 2008.
- [132] J. Pinson, *Attachment of organic layers to materials surfaces by reduction of diazonium salts*: Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2012.
- [133] R. N. Goldberg, N. Kishore, and R. M. Lennen, "Thermodynamic quantities for the ionization reactions of buffers," *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 31, pp. 231-370, 2002.
- [134] A. Gansäuer, D. Franke, T. Lauterbach, and M. Nieger, "A modular and efficient synthesis of functional Titanocenes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 11622-11623, 2005.
- [135] J. D. Marty and M. Mauzac, "Molecular imprinting: State of the art and perspectives," in *Microolithography· Molecular Imprinting*, ed: Springer, 2005, pp. 1-35.
- [136] H. Zhang, L. Ye, and K. Mosbach, "Non-covalent molecular imprinting with emphasis on its application in separation and drug development," *Journal of Molecular Recognition*, vol. 19, pp. 248-259, 2006.
- [137] G. Wulff, "Enzyme-like catalysis by molecularly imprinted polymers," *Chemical reviews*, vol. 102, pp. 1-28, 2002.
- [138] M. Whitcombe, C. Alexander, and E. Vulfson, "Imprinted polymers: Versatile new tools in synthesis," *Synlett*, vol. 2000, pp. 0911-0923, 2000.
- [139] V. B. Kandimalla and H. Ju, "Molecular imprinting: a dynamic technique for diverse applications in analytical chemistry," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 380, pp. 587-605, 2004.
- [140] K. Haupt and K. Mosbach, "Molecularly imprinted polymers and their use in biomimetic sensors," *Chemical reviews*, vol. 100, pp. 2495-2504, 2000.
- [141] M. E. Díaz-García and R. Badía, "Molecularly imprinted polymers for optical sensing devices," in *Optical Sensors*, ed: Springer, 2004, pp. 35-50.
- [142] S. K. Vashist and P. Vashist, "Recent advances in quartz crystal microbalance-based sensors," *Journal of sensors*, vol. 2011, 2011.
- [143] M. Blanco-López, M. Lobo-Castanon, A. Miranda-Ordieres, and P. Tunon-Blanco, "Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 23, pp. 36-48, 2004.
- [144] S. A. Piletsky, E. V. Piletska, B. Chen, K. Karim, D. Weston, G. Barrett, *et al.*, "Chemical grafting of molecularly imprinted homopolymers to the surface of microplates. Application of artificial adrenergic receptor in enzyme-linked assay for β -agonists determination," *Analytical chemistry*, vol. 72, pp. 4381-4385, 2000.
- [145] P. S. Sharma, A. Pietrzyk-Le, F. D'souza, and W. Kutner, "Electrochemically synthesized polymers in molecular imprinting for chemical sensing," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 402, pp. 3177-3204, 2012.
- [146] A. K. Roy, C. Dhand, and B. D. Malhotra, "Molecularly imprinted polyaniline film for ascorbic acid detection," *Journal of molecular recognition*, vol. 24, pp. 700-706, 2011.
- [147] M. Nateghi, M. Mosslemin, A. Hakimi, and S. Kavooosi, "Imprinted Poly (o-phenylenediamine-co-aniline) Electrode for Warfarin Assay in Human Samples by Differential Pulse Voltammetry," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 22, p. 3516, 2010.
- [148] H. Peng, C. Liang, A. Zhou, Y. Zhang, Q. Xie, and S. Yao, "Development of a new atropine sulfate bulk acoustic wave sensor based on a molecularly imprinted electrosynthesized copolymer of aniline with o-phenylenediamine," *Analytica chimica acta*, vol. 423, pp. 221-228, 2000.

- [149] A. Gómez-Caballero, N. Unceta, M. A. Goicolea, and R. J. Barrio, "Voltammetric determination of metamitron with an electrogenerated molecularly imprinted polymer microsensor," *Electroanalysis*, vol. 19, pp. 356-363, 2007.
- [150] W.-C. Chen, T.-C. Wen, and A. Gopalan, "The inductive behavior derived from hydrolysis of polyaniline," *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 4195-4206, 2002/10/09/ 2002.
- [151] C.-H. Yang and T.-C. Wen, "Electrochemical copolymerization of aniline and para-phenylenediamine on IrO₂-coated titanium electrode," *Journal of applied electrochemistry*, vol. 24, pp. 166-178, 1994.
- [152] M. A. Kamyabi and N. Rahmanian, "An electrochemical sensing method for the determination of levodopa using a poly (4-methyl-ortho-phenylenediamine)/MWNT modified GC electrode," *Analytical Methods*, vol. 7, pp. 1339-1348, 2015.
- [153] M. Li, W. Liu, J. P. Correia, A. C. Mourato, A. S. Viana, and G. Jin, "Optical and Electrochemical Combination Sensor with Poly-Aniline Film Modified Gold Surface and Its Application for Dissolved Oxygen Detection," *Electroanalysis*, vol. 26, pp. 374-381, 2014.
- [154] J. Deng, S. Ju, Y. Liu, N. Xiao, J. Xie, and H. Zhao, "Highly sensitive and selective determination of melamine in milk using glassy carbon electrode modified with molecularly imprinted copolymer," *Food Analytical Methods*, vol. 8, pp. 2437-2446, 2015.
- [155] M. Gholivand and M. Torkashvand, "The fabrication of a new electrochemical sensor based on electropolymerization of nanocomposite gold nanoparticle-molecularly imprinted polymer for determination of valganciclovir," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 59, pp. 594-603, 2016.
- [156] J. Zhang, Y. Wang, R. Lv, and L. Xu, "Electrochemical tolazoline sensor based on gold nanoparticles and imprinted poly-o-aminothiophenol film," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 4039-4044, 2010.
- [157] S. Gam-Derouich, S. Mahouche-Chergui, S. Truong, D. B. Hassen-Chehimi, and M. M. Chehimi, "Design of molecularly imprinted polymer grafts with embedded gold nanoparticles through the interfacial chemistry of aryl diazonium salts," *Polymer*, vol. 52, pp. 4463-4470, 2011.
- [158] K. Wagers, T. Chui, and S. Adem, "Effect of pH on the stability of gold nanoparticles and their application for melamine detection in infant formula," *IOSR-JAC*, vol. 7, pp. 15-20, 2014.
- [159] J. Liao, Y. Zhang, W. Yu, L. Xu, C. Ge, J. Liu, *et al.*, "Linear aggregation of gold nanoparticles in ethanol," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 223, pp. 177-183, 2003.
- [160] J.-L. Camalet, J.-C. Lacroix, T. D. Nguyen, S. Aeiyaich, M. Pham, J. Petitjean, *et al.*, "Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 485, pp. 13-20, 2000.
- [161] L. Duić and Z. Mandić, "Counter-ion and pH effect on the electrochemical synthesis of polyaniline," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 335, pp. 207-221, 1992.
- [162] X.-Y. Peng, F. Luan, X.-X. Liu, D. Diamond, and K.-T. Lau, "pH-controlled morphological structure of polyaniline during electrochemical deposition," *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 6172-6177, 2009.
- [163] U. Tamer, A. İ. Seçkin, E. Temur, and H. Torul, "Fabrication of biosensor based on polyaniline/gold nanorod composite," *International Journal of Electrochemistry*, vol. 2011, 2011.
- [164] E. Granot, E. Katz, B. Basnar, and I. Willner, "Enhanced bioelectrocatalysis using Au-nanoparticle/polyaniline hybrid systems in thin films and microstructured rods assembled on electrodes," *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 4600-4609, 2005.
- [165] C. Amatore, "Electrochemistry at ultramicroelectrodes," *Physical Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, vol. 4, pp. 131-208, 1995.
- [166] R. Brdička, "Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part XXXI. A new test for proteins in the presence of cobalt salts in ammoniacal solutions of ammonium chloride," *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, vol. 5, pp. 112-128, 1933.

- [167] C. J. Flora and E. Nieboer, "Determination of nickel by differential pulse polarography at a dropping mercury electrode," *Analytical Chemistry*, vol. 52, pp. 1013-1020, 1980.
- [168] V. Vyskočil and J. Barek, "Mercury electrodes—Possibilities and limitations in environmental electroanalysis," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 39, pp. 173-188, 2009.
- [169] J. Barek, A. G. Fogg, A. Muck, and J. Zima, "Polarography and voltammetry at mercury electrodes," *Critical reviews in analytical chemistry*, vol. 31, pp. 291-309, 2001.
- [170] G. Gillain, G. Duyckaerts, and A. Disteche, "Direct and simultaneous determinations of Zn, Cd, Pb, Cu, Sb and Bi dissolved in sea water by differential pulse anodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode," *Analytica Chimica Acta*, vol. 106, pp. 23-37, 1979.
- [171] L. Mignard, M. Denoual, O. Lavastre, D. Floner, and F. Geneste, "Sampled voltammetry on an electrode array for the renewal of the electrode surface and the analytical solution during the analysis," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 689, pp. 83-87, 2013.
- [172] I. Mazerie, "Développement de capteurs électrochimiques basés sur de la voltammétrie par échantillonnage de courant sur réseau d'électrodes," Université Rennes 1, 2016.
- [173] P. J. Vandenberg, J. L. Kowagoe, and D. C. Johnson, "Pulsed amperometric detection of sulfur compounds: thiourea at gold electrodes," *Analytica chimica acta*, vol. 260, pp. 1-11, 1992.
- [174] A. J. Downard, "Electrochemically assisted covalent modification of carbon electrodes," *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, vol. 12, pp. 1085-1096, 2000.
- [175] X. Yang, J. Kirsch, J. Fergus, and A. Simonian, "Modeling analysis of electrode fouling during electrolysis of phenolic compounds," *Electrochimica Acta*, vol. 94, pp. 259-268, 2013.
- [176] I. Mazerie, P. Didier, F. Razan, P. Hapiot, N. Coulon, A. Girard, *et al.*, "A General Approach Based on Sampled-Current Voltammetry for Minimizing Electrode Fouling in Electroanalytical Detection," *ChemElectroChem*, 2018.
- [177] W. W. Focke, G. E. Wnek, and Y. Wei, "Influence of oxidation state, pH, and counterion on the conductivity of polyaniline," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, pp. 5813-5818, 1987.
- [178] S. Ranganathan and R. L. McCreery, "Electroanalytical performance of carbon films with near-atomic flatness," *Analytical chemistry*, vol. 73, pp. 893-900, 2001.
- [179] M. K. Zachek, J. Park, P. Takmakov, R. M. Wightman, and G. S. McCarty, "Microfabricated FSCV-compatible microelectrode array for real-time monitoring of heterogeneous dopamine release," *Analyst*, vol. 135, pp. 1556-1563, 2010.
- [180] T.-H. Lu and I.-W. Sun, "Electrocatalytic determination of paraquat using a nafion film coated glassy carbon electrode," *Talanta*, vol. 53, pp. 443-451, 2000.
- [181] R. Naegeli, J. Redepenning, and F. C. Anson, "Influence of supporting electrolyte concentration and composition on formal potentials and entropies of redox couples incorporated in Nafion coatings on electrodes," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, pp. 6227-6232, 1986.

Titre : Modification de surfaces d'électrode pour la détection de composés aromatiques nitrés

Mots clés : Capteur électrochimique, composés aromatiques nitrés, modification d'électrode, MIP, biocapteurs non enzymatiques, TNT, réseau d'électrodes

Résumé : L'usage industriel ou militaire de composés aromatiques nitrés toxiques, tels que le TNT, a entraîné des contaminations environnementales. Les capteurs électrochimiques sont intéressants pour identifier les sites contaminés car ils permettent des analyses rapides, sensibles, peu coûteuses et peuvent être portables. Deux exemples de modification de surface sont abordés dans cette étude pour fabriquer des capteurs sensibles et sélectifs.

La première étude concerne l'utilisation d'un catalyseur électroactif, le titanocène, qui permet la réduction sélective des composés aromatiques nitrés. Le suivi de l'évolution du signal du catalyseur immobilisé dans du Nafion en surface d'électrode a permis d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 10^{-6} mol/L pour une série de polluants. D'autres protocoles d'immobilisation ont également été

envisagés pour améliorer la stabilité du capteur.

La synthèse par électropolymérisation d'un polymère à empreintes moléculaires à base de polyaniline, permettant une préconcentration sélective à l'électrode, a également été optimisée pour des analogues du TNT. Après avoir évalué les performances du capteur sur une électrode unique (limite de détection, stabilité, reproductibilité), la méthode de modification a été appliquée à un réseau d'électrodes, permettant une voltammétrie par échantillonnage adaptée à l'analyse de molécules à l'état de traces en matrice complexe. Les premiers résultats montrent une limite de détection de 10^{-7} mol/L et une augmentation de la stabilité. Le capteur pourra être encore amélioré en optimisant le réseau et en reprenant le protocole d'analyse pour aboutir à un capteur sensible, spécifique et portable.

Title : Surface modification of electrodes for the detection of nitroaromatic compounds

Keywords : Electrochemical sensor, nitroaromatic compounds, electrode modification, MIP, enzymeless biosensor, TNT, electrode array

Abstract : The military and industrial use of toxic nitroaromatic compounds, such as TNT, led to environmental contaminations. Electrochemical sensors are interesting to identify contaminated sites since they enable fast, cheap and sensitive analyses and can be portable. Two examples of surface modification are approached in this study with a view to making sensitive and selective sensors.

The first study deals with the use of an electroactive catalyst, a titanocene, which enables selective reduction of nitroaromatic compounds. The catalyst was firstly immobilized in Nafion at the electrode surface. The monitoring of the evolution of its signal allowed for limit of detection down to about 10^{-6} mol/L for an array of pollutants. Other immobilization protocols were also considered to improve the

stability of the sensor.

The synthesis by electropolymerization of a polyaniline-based molecularly imprinted polymer, allowing a selective preconcentration on the electrode, was also optimized for TNT analogues. After the evaluation of the sensor performances on a single electrode (limit of detection, stability, reproducibility), the modification method was applied on an electrode array, that enables sampled current voltammetry suitable for trace detection in complex matrices. The first results showed limit of detection around 10^{-7} mol/L and improved stability. This sensor could be further improved by optimizing the array and reviewing the analysis protocol with a view to end with a sensitive and specific portable sensor.