

Capteurs électrochimiques carbonés pour la détection de micropolluants émergents et prioritaires

Emilie MATHIEU-SCHEERS¹, Sarra BOUDEN¹, Valérie BERTAGNA¹, Benoît CAGNON¹,
Fabienne WARMONT¹, Emmanuelle JOIGNEAUX², Christine VAUTRIN-UL¹

¹ ICMN (Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures) UMR 7374, CNRS–Université d'Orléans, 1b rue de la Férellerie,
CS 40059, 45071 Orléans Cedex 2, France

² DSA Technologies, 595 Rue de la Gourdonnerie, 45400 Semoy, France

Adresse du correspondant : valerie.bertagna@univ-orleans.fr

RÉSUMÉ. – Les activités menées à l'ICMN dans le domaine de la métrologie environnementale portent sur l'élaboration de capteurs électrochimiques basés sur des matériaux carbonés, pour la détection de micropolluants électroactifs en milieux aqueux. La stratégie adoptée dans nos travaux consiste en la mise en œuvre par sérigraphie de l'électrode de travail (SPE Screen Printed Electrode) en utilisant une encre de carbone conductrice. Cette méthode d'élaboration permet d'avoir une bonne reproductibilité des SPE et pourrait facilement être transposable à l'échelle industrielle. Dans ce cadre, nous avons tout d'abord cherché à optimiser les paramètres expérimentaux de la méthode de sérigraphie (treillis, mode de cuisson des encres) avec une encre de carbone commerciale afin d'obtenir des électrodes présentant une bonne électroactivité et une bonne reproductibilité. Les SPE sont contrôlées et validées par voie électrochimique, en utilisant une sonde redox négative. Les électrodes ainsi optimisées seront ensuite utilisées pour la détection de deux composés médicamenteux, le Sulfaméthoxazole et la Carbamazépine, ainsi que celle d'un cation métallique, le plomb Pb(II). On étudiera alors l'impact de l'immersion des électrodes en milieux aqueux sur l'évolution des propriétés électrochimiques des électrodes au cours du temps.

Mots-clés : Electroanalyse, micropolluants, électrodes de carbone sérigraphiées

Electrochemical sensors for emerging micropollutants detection

ABSTRACT. – ICMN's activities in the field of environmental metrology are focused on the development of electrochemical sensors based on carbon materials, for the detection of electroactive micropollutants in aqueous media. The strategy adopted in our work involves the implementation by screen printing of the working electrode (SPE Screen Printed Electrode) using a conductive carbon ink. This production method allows good reproducibility of the SPE and can be easily applied to the industrial scale. In this context, we first try to optimize the experimental parameters of screen printing method (screen mesh number and pressure during heat treatment) with a commercial carbon ink in order to obtain electrodes with good electroactivity and good reproducibility. SPEs are controlled and checked electrochemically, using a negative redox probe. The electrodes thus optimized will be used for the detection of two medicinal compounds, Sulfamethoxazole and Carbamazepine, as well as the detection of a metal cation, lead Pb (II). We will then study the impact of immersion of the SPEs on the evolution of the electrochemical properties of the electrodes over time.

Key-words: Electroanalysis, micropollutants, screen-printed carbon electrodes

I. INTRODUCTION

Les méthodes actuellement utilisées pour le monitoring des micropolluants en milieux aquatiques, qui peuvent être toxiques à faibles concentrations (de l'ordre du ppm), mettent en jeu des techniques expérimentales lourdes (spectrométrie de masse, chromatographie haute performance...) nécessitant pour la plupart un échantillonnage sur site, puis le transport vers un laboratoire d'analyses. Ce processus est long et coûteux, présente cependant des caractéristiques adaptées à la détection des micropolluants émergents, dont la toxicité est prouvée, et possédant une grande diversité (médicaments, produits phytosanitaires, détergents...). Dans ce contexte, il apparaît nécessaire de développer des techniques de quantification plus adaptées à un suivi régulier de l'état chimique des eaux, tout en conservant des caractéristiques adaptées à l'analyse de micropolluants (faible limite

de détection, sélectivité, robustesse...). On augmentera ainsi la fréquence d'analyses et le nombre de sites de mesure.

D'un point de vue historique, les capteurs chimiques sont étudiés depuis environ un siècle, mais ne sont commercialisés que depuis 50 ans. Par définition un capteur chimique convertit un stimulus chimique en un signal électrique mesurable, assurant ainsi la liaison entre le monde de la chimie et celui de l'électronique. Bien que les trois états de la matière soient concernés, les capteurs sont le plus souvent associés à l'état gazeux et liquide. Un capteur chimique est l'un des composants du système d'analyse, souvent automatisé et qui se compose de l'analyte (élément à détecter), du récepteur (le capteur sur lequel vont se dérouler les réactions chimiques : adsorption, chimisorption, réactions acide-base, précipitation ...), du transducteur (système de mesure), du système électronique de traitement du signal [Korotcenkov, 2011].

Le domaine d'application des capteurs n'a cessé de s'étendre au fil des décennies: médecine, agriculture, industrie, transport, environnement ... et les standards écologiques, à l'heure actuelle toujours plus exigeants, requièrent des équipements plus rapides, plus sélectifs dotés d'une meilleure stabilité. Le domaine du traitement de l'eau et de l'environnement nécessite l'acquisition de données concernant le pH, le Cl_2 , le CO_2 , l' O_2 , l' O_3 , les cations métalliques... la mesure de la teneur en pesticides, herbicides, NH_3 intéresse le domaine agricole ... tandis que la détection de CO , NO_x , H_2 intéresse celui de l'automobile ... Le domaine alimentaire requiert des capteurs pour la mesure du pH, du CO_2 , de bactéries ...

Les capteurs plus particulièrement basés sur la détection de réactions redox sont appelés capteurs électrochimiques. Ils constituent une famille de capteurs chimiques, dont les pionniers ont inventé durant la première moitié du XXème siècle la polarographie, la potentiométrie, l'ampérométrie, qui constituent le socle des techniques d'analyse électrochimiques connues [Kimmel et al., 2012] [Privett et al., 2010]. L'efficacité de la détection dépend de la réactivité électronique de la surface du matériau, qui peut être augmentée par dépôt de nanoparticules métalliques, introduction de défauts de surface, greffage de molécules présentant une affinité avec l'analyte... Nombreux sont les avantages des capteurs électrochimiques: investissements peu coûteux, diversité des électrodes de mesure (carbone, métaux, semi-conducteurs, polymères conducteurs ...), excellentes performances analytiques car très haute sélectivité dans l'analyse (donc adapté à l'analyse de traces), possibilités de miniaturisation des systèmes de mesure, compatibilité avec les normes environnementales. Les techniques de redissolution anodiques, particulièrement adaptées à l'analyse de traces, ont été fréquemment employées pour la détection de métaux en milieu aqueux [Moretto and Kalcher, 2014]. Adaptés à l'analyse de traces, les capteurs électrochimiques permettent de réaliser des analyses in situ sur site, car ils sont aisément portatifs. Pour permettre des mesures sensibles et sélectives des micropolluants aqueux, leurs propriétés physico-chimiques doivent être optimisées tout en assurant fiabilité, stabilité et robustesse.

L'électrode constitue le cœur du capteur électrochimique. Elle peut être massive (graphite, métal, semi-conducteur ...) mais présente une souplesse limitée en ce qui concerne sa forme. C'est pourquoi nous avons choisi de nous intéresser aux électrodes sérigraphiées (SPE Screen Printed Electrode) à partir d'une encre de carbone. Ce type d'électrode est connu depuis le début des années 90. Elles sont peu coûteuses et le procédé de fabrication peut être transposé à l'échelle industrielle [Hayat and Marty, 2014] [Li et al., 2012]. Le carbone est adapté aux techniques d'électroanalyse de part de bonnes caractéristiques de conduction, ainsi qu'un large domaine d'électroactivité permettant de détecter un grand nombre de composés. De plus, le carbone est un matériau à très faible impact sur l'environnement, comparé aux électrodes à goutte de mercure beaucoup plus toxiques.

Ces dernières années, les électrodes sérigraphiées à base de carbone ont connu un regain d'intérêt dans le domaine de la détection de polluants (hormones, pesticides, composés médicamenteux...) et notamment celle des cations métalliques [Bouden et al., 2013] [Wang et al., 2014]. La plupart des travaux effectués dans ce domaine ont recouru à des électrodes dites « clé en main » telles que Dropsens, ou à des encres de carbone commerciales, dont la formulation reste inaccessible. Celles-ci présentent cependant l'avantage de pouvoir être sérigraphiées avec la forme voulue par l'expérimentateur.

Dans cet article nous avons choisi d'étudier quelques-uns des paramètres qui influencent les propriétés électrochimiques des électrodes sérigraphiées à partir d'une encre de carbone commerciale, l'objectif étant de les adapter au développement d'un capteur électrochimique. Les électrodes alors optimisées seront utilisées pour la détection de deux résidus médicamenteux : le Sulfaméthoxazole et la Carbamazépine et d'un cation métallique, Pb(II) .

II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1. Produits utilisés

Le chlorure de potassium KCl , l'acide sulfurique H_2SO_4 , l'acétate d'ammonium $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, le ferricyanure de potassium $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$, le standard de plomb (1000mg/L), le Sulfaméthoxazole (SMX) et la Carbamazépine (CBZ) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Tous les électrolytes utilisés sont préparés avec une eau de qualité ultra pure (0,055 $\mu\text{S/cm}$).

La mise en œuvre des électrodes sérigraphiées (SPE) est obtenue par l'utilisation de l'encre de carbone commerciale (Electrodag PF-407A) fournie par la société Acheson-Henkel et un support d'électrode constitué d'une plaque de polystyrène choc de 1 mm d'épaisseur. Le masque de sérigraphie est constitué d'un treillis support et d'une résine photosensible en provenance de la société Tiflex, l'insoluble et la sérigraphieuse sont fournis par le groupe CIF. Les électrodes de carbone vitreux (GCE) (société Tokai) sont fabriquées au laboratoire et leur surface géométrique est de 7,07mm².

II.2. Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule à trois électrodes où la référence est une électrode au calomel saturée ECS (ou Ag/AgCl 3M KCl), la contre-électrode est un fil de platine et l'électrode de travail, une SPE ou une électrode en carbone vitreux. Les mesures électrochimiques sont réalisées avec le potentiostat Autolab 128N, à température ambiante, et dans des solutions dégazées à l'argon pendant 20 min. Les électrodes sont systématiquement conditionnées avant utilisation par un balayage en réduction de 5 cycles à 100mV/s entre le potentiel de circuit ouvert (OCP) et -1,0V/ECS en milieu H_2SO_4 0,1M. Cette étape permet d'éliminer les groupements de surface présents après le polissage.

II.3. Mise en forme et validation des électrodes sérigraphiées SPE

La première étape consiste à fabriquer le pochoir de sérigraphie, constitué d'un treillis de fils plus ou moins serrés, tendu sur un cadre en bois, sur lequel est déposée une résine photosensible, insolée à travers un masque transparent imprimé avec la forme des électrodes souhaitée.

La méthode de sérigraphie consiste à forcer le passage de l'encre de carbone à travers le pochoir à l'aide d'une raclette sur le support en polystyrène choc. Les électrodes sont ensuite séchées à l'air pendant une heure, puis placées à l'étuve (90°C) 30 min à pression atmosphérique ou à pression réduite (100mbar). La figure 1 montre une plaque de polystyrène sur laquelle sont sérigraphiées 8 électrodes. La piste conductrice centrale de chaque électrode est isolée par une couche de polystyrène déposée à partir d'une solution de ce polymère dissout dans du mésitylène, qui permet ainsi de délimiter la surface de travail (12,57mm²). Le tableau 1 récapitule les paramètres utilisés pour optimiser la mise en œuvre des électrodes.

Tableau 1 : Récapitulatif des conditions d'élaboration des électrodes

Type de SPE	Type de treillis (nb de fil/cm)	Pression lors de la cuisson
A	77	atmosphérique
B	90	atmosphérique
C	90	100 mbar
D	180	atmosphérique

Le protocole de validation, optimisé préalablement, consiste en une étape de microscopie optique suivie d'une étape de validation électrochimique. La surface de travail (surface active) est observée au microscope (50x) afin de s'assurer de l'homogénéité du dépôt et de la netteté des contours (figure 2.a). La seconde étape consiste à évaluer la réponse électrochimique de chaque électrode à l'aide d'une sonde ferricyanure (2,5mM) en milieu KCl 0,1M. Trois cycles de voltampérométrie sont obtenus à 100mV/s entre -0,9V/ECS et 1,1V/ECS. Les électrodes retenues sont celles qui présentent une cinétique de transfert de charge suffisamment rapide et correspondent à celles dont le ΔE (différence de potentiel entre le pic de réduction et celui d'oxydation) reste inférieur à 500mV/s. Les résultats des SPE sont comparés avec ceux obtenus dans des conditions identiques sur un matériau de référence, à savoir le carbone vitreux. La figure 2.b) représente les voltammogrammes obtenus pour une électrode de carbone vitreux GCE et deux SPE ce qui correspond respectivement à des ΔE de 114, 341 et 1020 mV. La dernière électrode présentant un ΔE très supérieur à 500mV, elle n'est donc pas validée et sera écartée.

II.4. Durabilité des électrodes

La robustesse des électrodes sérigraphiées est mise en évidence en étudiant leur durabilité, c'est-à-dire la stabilité de leurs propriétés électrochimiques au cours du temps. Afin de l'évaluer, nous avons choisi d'observer l'évolution de la cinétique de transfert de charge de la sonde électrochimique $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, via la mesure du ΔE au cours du temps, en les soumettant à des conditions particulières (températures, milieu de stockage...). La période d'étude choisie est de un mois. Pour chaque série de SPE étudiées, on réalise sur 3 électrodes 5 mesures en

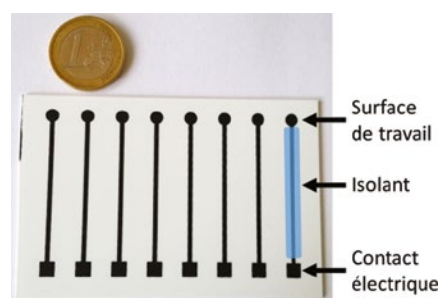


Figure 1 : Plaque de polystyrène choc sur laquelle sont sérigraphiées 8 électrodes.

voltampérométrie cyclique (3 cycles à 100mV/s entre -0,9V/ECS et 1,1V/ECS) en présence de la sonde ferri/ferrocyanure en milieu KCl 0,1M, une fois par semaine. Les électrodes sont stockées dans de l'eau ultra pure, à température ambiante et à l'abri de la lumière. Elles sont passées aux ultrasons 5 min dans l'eau ultra pure entre chaque mesure.

II.5. Analyses électrochimiques

II.5.1. Détection des composés médicamenteux

Les composés médicamenteux détectés ici sont : le Sulfaméthoxazole (SMX) et la Carbamazépine (CBZ). Leurs solutions sont obtenues par i) préparation d'une solution mère à 2,5mM dans EtOH ; ii) dilution de la solution mère dans KCl 0,1M, afin d'obtenir une solution à 0,25mM. Elle est ensuite utilisée directement pour les mesures électrochimiques dans la cellule d'analyse. La détection est réalisée alors par square wave voltammetry (SWV) (pas de potentiel de 4mV ; amplitude de 20mV ; fréquence de 25Hz ; vitesse de balayage 100mV/s) en milieu EtOH/KCl 0,1 M (1:9) en présence de l'un ou l'autre des composés à une concentration de 0,25mM.

II.5.2. Greffage des électrodes

Avant d'effectuer la détection électrochimique, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface de l'électrode afin de la rendre sélective et sensible au micropolluant visé, dans cette étude le cation $\text{Pb}(\text{II})$. En nous appuyant sur les résultats de nos travaux antérieurs [Bouden et al., 2014] les SPE sont greffées par réduction électrochimique d'un sel de diazonium : le 3,5-dicarboxyphényl diazonium dont l'amine précurseur est l'acide 5-aminoisophtalique (5-AIPA). La fonction greffée, de type acide isophtalique, a été choisie pour ses propriétés complexantes vis-à-vis de $\text{Pb}(\text{II})$. Le sel de diazonium est obtenu

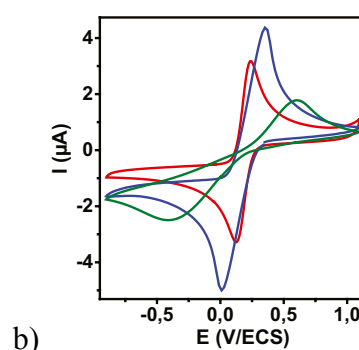
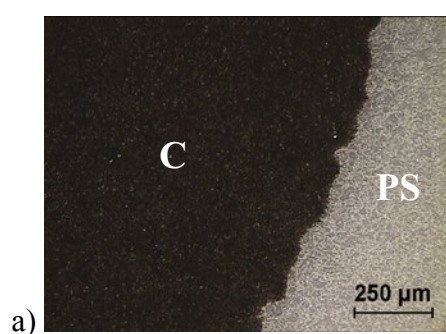


Figure 2 : a) Image de microscopie optique d'une électrode sérigraphiée (C : carbone ; PS : polystyrène) ; b) Voltammogrammes en milieu KCl 0,1M en présence de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 2,5mM obtenus sur une électrode de carbone vitreux (en rouge), une SPE validée (en bleu) et une SPE non validée (en vert) ; vitesse de balayage : 100mV/s.

in situ, dans la cellule de greffage. On introduit pour cela l'amine précurseur (5-AIPA) (5mM) puis le nitrite de sodium NaNO_2 (10mM) dans H_2SO_4 0,1M, et on laisse agir 15min. L'électrode à greffer est ensuite introduite dans la cellule et un potentiel de -0,7V/ECS lui est imposé pendant 5 minutes. Avant chaque étape du protocole de greffage, les électrodes sont soumises à 5 min d'ultrasons en milieu H_2SO_4 0,1M et peuvent ensuite être utilisées pour la détection de Pb(II).

II.5.3. Détection du plomb Pb(II)

La méthode d'électroanalyse utilisée est celle mise au point par Bouden et al. [Bouden et al., 2014] qui permet d'obtenir une analyse sensible et sélective de Pb(II). Elle se déroule en quatre étapes : i) préconcentration du polluant par la couche greffée : l'électrode greffée est immergée 5 min dans une solution contenant le polluant Pb(II) en milieu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05M (pH 7) ; ii) réduction électrochimique de Pb(II) en Pb(0) par imposition d'un potentiel de -1,4V/ECS pendant 5s dans la cellule d'électroanalyse en milieu $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,05M ; iii) analyse par redissolution anodique par square wave voltammetry à une vitesse de 100mV/s (pas de potentiel de 4mV, amplitude de 20mV et fréquence de 25Hz) ; iv) régénération de l'électrode par immersion 1min aux ultrasons en milieu H_2SO_4 0,1M (pH 1).

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1. Optimisation des paramètres de sérigraphie

Dans un premier temps, on cherche à étudier l'influence des paramètres de mise en œuvre des SPE, tel que le nombre de fils du treillis et la pression exercée lors du chauffage des électrodes, à la fois sur la cinétique de transfert de charge et sur la durabilité des électrodes.

III.1.1. Nombre de fils du treillis

Dans cette partie on étudie l'influence du nombre de fils du treillis de sérigraphie, son maillage influençant directement la quantité de matière carbonée déposée. En effet, on peut penser que plus le maillage sera large et plus le treillis laissera passer d'encre. Par conséquent un masque comportant 180 fils/cm permettra de déposer moins de matière qu'un masque à 77 fils/cm. L'encre de carbone déposée par sérigraphie étant le matériau d'électrode, c'est elle qui assure la bonne conductivité électronique, mais c'est elle aussi qui apporte ses propriétés électro-catalytiques à la SPE.

La figure 3.a représente les voltammogrammes obtenus pour des électrodes sérigraphiées avec des treillis de 77, 90 et 180 fils/cm, correspondant respectivement aux électrodes de type A, B et D, et conduisant à des ΔE respectivement de 481, 449 et 1211 mV.

Les électrodes de la série D élaborées avec le treillis à 180 fils/cm montrent un ΔE bien supérieur à 1V, correspondant à une cinétique de transfert de charge très lente. On peut penser que la quantité de carbone déposée, beaucoup plus faible, entraîne une conductivité qui altère la cinétique de transfert de charge. Ce treillis sera donc écarté pour les études suivantes. Les voltammogrammes obtenus sur les électrodes des deux autres séries montrent une cinétique de transfert de charge pour le couple redox considéré tout à fait satisfaisante puisque le ΔE est inférieur à 500mV. Pour la suite nous continuerons l'étude avec les électrodes élaborées sur le treillis de 90 fils pour lesquelles les résultats sont les meilleurs d'un point de vue électroactivité de surface.

III.1.2. Influence de la pression lors de la mise en œuvre

Nous avons ensuite optimisé la pression appliquée lors du chauffage des électrodes succédant à la sérigraphie. Pour cela nous avons travaillé en appliquant deux pressions différentes : la pression atmosphérique et une pression réduite (100mbar) afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur le comportement électrochimique des électrodes.

Les voltammogrammes obtenus pour les SPE des séries B et C dans des solutions de ferricyanure sont présentés figure 3.b. Les ΔE mesurées (moyennes sur 15 mesures) sont respectivement de 357 ± 23 mV et 571 ± 105 mV. L'influence de la pression exercée lors de la cuisson des électrodes est peu significative, la cinétique étant légèrement améliorée dans le cas de la série préparée à pression atmosphérique car, l'intensité du pic redox est supérieure d'environ $10 \mu\text{A}$ avec un ΔE inférieur d'environ 10%. L'étude de la durabilité sera alors réalisée sur ces deux séries d'électrodes.

Afin d'appréhender les propriétés de durabilité des électrodes, nous avons étudié l'évolution du ΔE (a) et des intensités des pics cathodique I_{pc} (b) et anodique I_{pa} (c) en fonction du temps d'immersion des électrodes dans de l'eau ultra pure pendant un mois. Ces paramètres sont représentatifs des propriétés électro-catalytiques des électrodes. Les évolutions observées ont été reportées figure 4. On observe que : i) les intensités des pics de réduction diminuent au court du temps : de 38% pour la série B et de 6% pour la série C ; ii) les intensités des pics d'oxydation diminuent au court du temps : de 50% pour la série B et de 10% pour la série C ; iii) le ΔE augmente au court

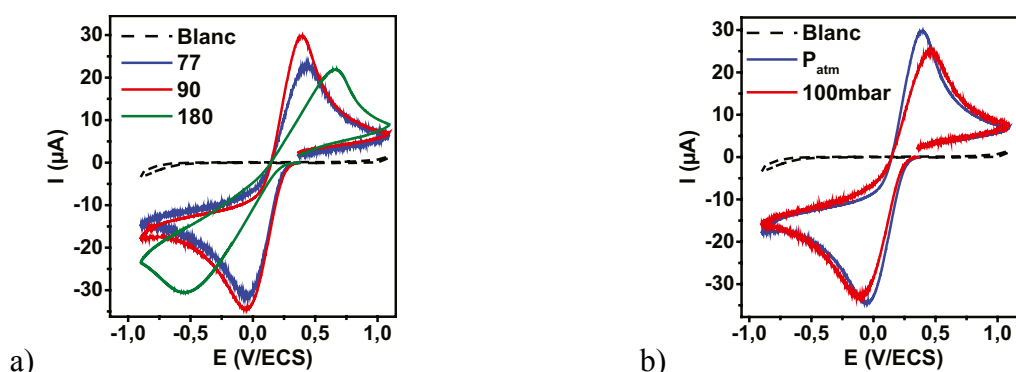


Figure 3 : Voltammogrammes sur une sonde ferricyanure 2,5mM en milieu KCl 0,1M a) influence du nombre de fils du treillis ; b) influence de la pression appliquée pendant le chauffage des SPE ; vitesse de balayage : 100mV/s

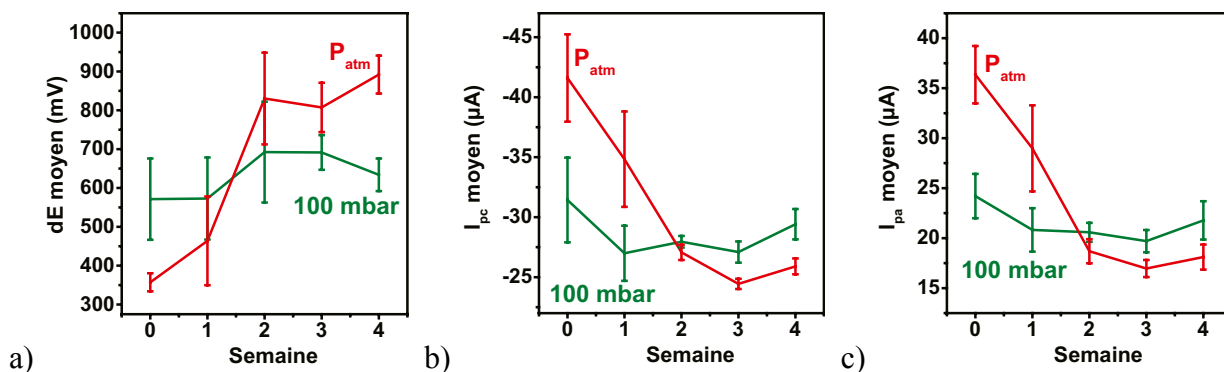


Figure 4 : Évolution au court du temps a) du ΔE , b) du I_{pc} et c) du I_{pa} (moyennes sur 15 mesures)

du temps : de 150% pour la série B et de 18% pour la série C. L'évolution de ces trois paramètres est concordante, montrant un ralentissement de la cinétique de transfert de charge plus important lors des deux premières semaines et ce pour les deux séries d'électrodes. Toutefois il apparaît clairement que le comportement dans le temps reste satisfaisant pour les électrodes de la série C, avec une dégradation beaucoup moins marquée des valeurs mesurées en termes d'intensité et de E . Il est toutefois important de noter que les électrodes ont subi des ultrasons avant chaque mesure pendant cette étude, ce qui entraîne très certainement une altération prématurée des électrodes. Ce sont ces conditions que nous retiendrons pour la suite.

III.2. Évolution de la détection des micropolluants en fonction du temps d'utilisation des électrodes

Dans cette partie, nous allons tout d'abord utiliser les électrodes sérigraphiées, optimisées précédemment, pour la détection de polluants émergents : deux composés médicamenteux (le Sulfaméthoxazole et la Carbamazépine). Nous observerons l'impact de l'immersion dans l'eau de ces électrodes sur 48h, pour ainsi étudier l'évolution de leur réponse électrochimique au court du temps. La détection du cation métallique Pb(II), un micropolluant prioritaire, sera ensuite réalisée à une concentration plus faible, de l'ordre de la dizaine de ppb, et sur des électrodes sérigraphiées greffées. Là encore, on observera l'impact de l'immersion dans l'eau des SPE sur la réponse électrochimique afin d'évaluer la durabilité de la couche greffée.

III.2.1. Détection électrochimique du Sulfaméthoxazole et de la Carbamazépine

L'objectif ici est d'utiliser les SPE pour mettre en évidence la détection électrochimique de deux composés

médicamenteux : le Sulfaméthoxazole (SMX), un antibiotique, et la Carbamazépine (CBZ), un antiépileptique. Ces deux composés, très fréquemment retrouvés dans les analyses des eaux naturelles, sont considérés comme des micropolluants émergents [Joigneaux, 2011].

La figure 5 représente les voltammogrammes SWV mesurés en présence du SMX (figure 5.a) et de la CBZ (figure 5.b). On observe sur ces deux voltammogrammes la présence d'un pic d'oxydation respectivement à 1,103V vs.Ag/AgCl 3M KCl et 1,321V vs.Ag/AgCl 3M KCl. La position de ces pics correspond à celles déjà observées dans la littérature pour la détection de ces deux polluants [Andrade et al., 2009; Souza et al., 2008; Unnikrishnan et al., 2012]. Ces résultats mettent en évidence que le SMX et la CBZ sont oxydés à des potentiels proches de 1,0V/ECS, voisins du mur d'oxydation et que la détection des deux composés est rendue possible grâce à la large gamme d'électroactivité des électrodes de carbone sérigraphiées.

Sur la figure 5 sont représentés les voltammogrammes obtenus à $t=0$ et après que les électrodes soient restées immergées dans l'eau ultra pure pendant 48h. On remarque tout d'abord une diminution d'environ 25% et 5% des intensités des pics respectivement pour la détection du SMX et de la CBZ, ainsi qu'un décalage d'environ 3% et 1% respectivement dans la position des pics. Ces petites variations montrent alors une faible évolution de la détection du SMX et de la CBZ, et donc une bonne durabilité des électrodes dans le temps vis-à-vis de la détection des deux composés médicamenteux.

III.2.2. Détection du plomb

Il a été montré que les SPE greffées permettaient de détecter avec une grande sensibilité les cations métalliques (Pb, Ni, Cu...) à des concentrations de l'ordre du ppb [Betelu et al., 2009; Bouden et al., 2013]. Nous avons choisi de travailler

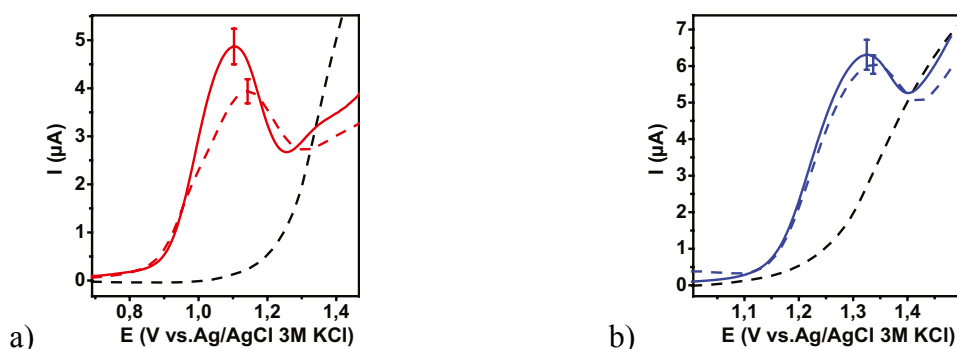


Figure 5 : SWV mesurées en présence a) de SMX et b) de CBZ (concentration : $2,5 \cdot 10^{-4} M$) (trait plein : $t=0$; pointillés : $t=48h$); Milieu EtOH/KCl 0,1M (1:9), vitesse de balayage 100mV/s.

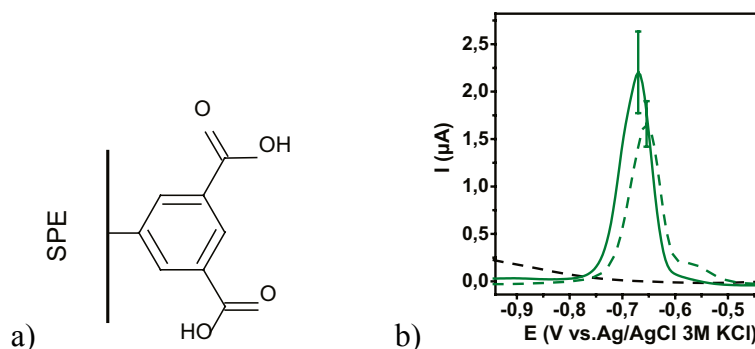


Figure 6 : a) Fonction 3,5-dicarboxyphényl ; b) Voltammogrammes obtenus en présence de Pb(II) à $5.10^{-8}M$ (trait noir pointillé : blanc) ; milieu CH_3COONH_4 0,05M (pH=7), vitesse de balayage : 100mV/s.

dans les conditions optimisées préalablement [Bouden et al., 2014] pour la détection du plomb à $5.10^{-8}M$ (environ 10ppb) en milieu acétate d'ammonium 0,05M (pH 7).

La méthode utilisée repose sur une électrode préalablement greffée par des groupements 3,5-dicarboxyphényl (figure 6.a) qui comporte deux fonctions acides carboxyliques. Le pK_a de ces fonctions étant de 5,1 et 4,2, nous pouvons considérer qu'elles sont déprotonées à pH 7. Les cations Pb^{2+} en contact avec l'électrode vont donc être complexés par la couche greffée. Les cations Pb(II) adsorbés à la surface de l'électrode sont ensuite détectés par une analyse électrochimique préalablement optimisée qui consiste à réduire Pb(II) puis à exploiter le pic de redissolution qui est ensuite obtenu par square wave voltammetry. L'analyse a été réalisée sur électrode fraîchement greffée, puis sur la même électrode immergée pendant 48h dans l'eau ultrapure.

On peut observer sur la figure 6.b un pic positionné à -670mV vs.Ag/AgCl 3M KCl et d'une intensité de 2,20μA, et caractéristique de la réoxydation de Pb(0) en Pb(II). Après avoir immergé l'électrode pendant 48h dans l'eau ultrapure, on observe une diminution d'environ 25% en intensité de ce pic et un décalage d'environ 3% de sa position. Là encore, les faibles variations des paramètres démontrent une faible évolution de la détection au court du temps. On peut alors considérer que la couche greffée est toujours présente et que les électrodes possèdent une bonne durabilité.

IV. CONCLUSION

L'objectif de ce travail a été d'élaborer des électrodes carbonées par sérigraphie pouvant être utilisées lors de la détection de micropolluants prioritaires et émergents en milieux aqueux. Grâce à l'étude de deux paramètres du procédé de sérigraphie, le nombre de fils du treillis de sérigraphie et la pression appliquée lors du chauffage des électrodes, nous avons optimisé l'électroactivité de surface des SPE. Il en ressort que les électrodes sérigraphiées avec un masque à 90 fils/cm et traitées thermiquement sous 100mbar présentent la meilleure stabilité d'un point de vue électrochimique sur un mois (augmentation du ΔE d'environ 20%).

La détection des deux composés médicamenteux, le Sulfaméthoxazole (SMX) et la Carbamazépine (CBZ), a permis de démontrer, en étudiant l'impact de l'immersion des SPE pendant 48h, que les électrodes présentent une bonne durabilité en terme de détection électrochimique.

La détection du cation métallique Pb(II), à une concentration de l'ordre de la dizaine de ppb, a été réalisée avec des électrodes sérigraphiées greffées. Nous avons mis en évidence le faible impact de l'immersion des électrodes dans

de l'eau ultrapure sur une durée de 48h et démontré que la couche greffée reste intacte.

Une étude de durabilité est actuellement en cours sur une période plus longue que celle présentée ici afin de se rapprocher des conditions réelles. En parallèle, la formulation d'une encre de carbone au laboratoire, dont les propriétés tendront vers celles de l'encre utilisée ici, est en cours de mise au point afin de tenter d'améliorer la durabilité des électrodes carbonées sérigraphiées.

V. REMERCIEMENTS

Les auteurs souhaitent remercier la région Centre-Val de Loire et le pôle DREAM pour leurs soutiens financiers du projet CAP-EL-CAHAP.

VI. RÉFÉRENCES

- ANDRADE L.S., ROCHA-FILHO R.C., CASS Q.B., FATIBELLO-FILHO O. (2009) – Simultaneous Differential Pulse Voltammetric Determination of Sulfamethoxazole and Trimethoprim on a Boron-Doped Diamond Electrode. *Electroanalysis*, **21**, 1475–1480.
- BETELU S., VAUTRIN-UL C., LY J., CHAUSSÉ A. (2009) – Screen-printed electrografted electrode for trace uranium analysis. *Talanta*, **80**, 372–376.
- BOUDEN S., BELLAKHAL N., CHAUSSÉ A., VAUTRIN-UL C. (2014) – Performances of carbon-based screen-printed electrodes modified by diazonium salts with various carboxylic functions for trace metal sensors. *Electrochemistry Communications*, **41**, 68–71.
- BOUDEN S., CHAUSSÉ A., DORRES S., EL TALL O., BELLAKHAL N., DACHRAOUI M., VAUTRIN-UL C. (2013) – Trace lead analysis based on carbon-screen-printed-electrodes modified via 4-carboxy-phenyl diazonium salt electroreduction. *Talanta*, **106**, 414–421.
- HAYAT A., MARTY J.L. (2014) – Disposable screen printed electrochemical sensors: tools for environmental monitoring. *Sensors (Basel)*, **14**, 10432–10453.
- JOIGNEAUX E. (2011) – État qualitatif des eaux de la nappe du val d'Orléans : impact du changement climatique et gestion durable de la ressource (thèse). Université d'Orléans.
- KIMMEL D.W., LEBLANC G., MESCHIEVITZ M.E., CLIFFEL D.E. (2012) – Electrochemical Sensors and Biosensors. *Anal. Chem.*, **84**, 685–707.
- KOROTCENKOV G. (2011) – *Chemical Sensors Comprehensive Sensor Technologies : Solid State Sensors*, Volume 4. Momentum Press, New York.
- LI M., LI Y.-T., LI D.-W., LONG Y.-T. (2012) – Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays—A review. *Analytica Chimica Acta*, **734**, 31–44.

- MORETTO L.M., KALCHER K. (2014) – *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors, Nanostructure Science and Technology*, Springer New York, New York, NY, .
- PRIVETT B.J., SHIN J.H., SCHOENFISCH M.H. (2010) – Electrochemical Sensors. *Anal. Chem.*, **82**, 4723–4741.
- SOUZA C.D., BRAGA O.C., VIEIRA I.C., SPINELLI A. (2008) – Electroanalytical determination of sulfadiazine and sulfamethoxazole in pharmaceuticals using a boron-doped diamond electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **135**, 66–73.
- UNNIKRISHNAN B., MANI V., CHEN S.-M. (2012) – Highly sensitive amperometric sensor for carbamazepine determination based on electrochemically reduced graphene oxide–single-walled carbon nanotube composite film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **173**, 274–280.
- WANG Z., WANG H., ZHANG Z., LIU G. (2014) – Electrochemical determination of lead and cadmium in rice by a disposable bismuth/electrochemically reduced graphene/ionic liquid composite modified screen-printed electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **199**, 7–14.