

Capteurs ampérométriques en flux sur électrodes poreuses

Florence Geneste

Résumé Les capteurs électrochimiques en flux sont très efficaces pour améliorer le transport de masse lorsqu'une étape de préconcentration de l'analyte est nécessaire pour l'analyse de traces. Les électrodes poreuses sont bien adaptées aux systèmes électrochimiques en flux du fait de leurs bonnes propriétés hydrodynamiques et de leur surface spécifique élevée. Cet article présente l'utilisation du feutre de graphite comme matériau d'électrode pour l'analyse de traces de métaux lourds dans des dispositifs en percolation. Ses propriétés, associées à une cellule électrochimique en flux adaptée, conduisent à une étape d'accumulation performante.

Mots-clés Flux, capteur ampérométrique, feutre de graphite, métaux lourds, récepteurs sélectifs, analyse de traces.

Abstract **Flow amperometric sensors on porous electrodes**
Flow electrochemical sensors are highly effective to enhance mass transport when a preconcentration step of the analyte is required to achieve trace analysis. Porous electrodes are relevant to flow electrochemical systems due to their good hydrodynamic properties and their high specific surface area. This article presents the use of graphite felt as electrode material for trace analysis of heavy metals in flow systems. Its properties combined to a well-suited flow electrochemical cell give rise to an efficient accumulation step.

Keywords Flow, amperometric sensor, graphite felt, heavy metals, selective receptors, trace analysis.

Les systèmes de détection électrochimique sont simples, peu onéreux et compatibles avec la miniaturisation et le portable. Ils permettent l'analyse de traces dans des temps relativement courts, lorsqu'une étape de préconcentration de l'analyte à la surface de l'électrode précède l'analyse électrochimique. Celle-ci peut être réalisée par électrodéposition, comme cela avait été démontré sur goutte de mercure, ou à l'aide d'électrodes modifiées (échanges d'ions, complexation, polymères à empreinte moléculaire...).

Les dispositifs en flux continu sont particulièrement efficaces pour optimiser cette étape de préconcentration car ils améliorent le transport de masse, conduisant ainsi plus rapidement à la saturation de la surface de l'électrode. De plus, ils sont facilement automatisables et permettent d'approcher l'analyse idéale en temps réel, ce qui facilite leur intégration dans des systèmes nécessitant une analyse en continu. La géométrie de l'électrode joue un rôle important pour améliorer les performances des méthodes d'analyse en flux. Ainsi, les électrodes poreuses sont bien adaptées et leur grande surface spécifique associée à leurs bonnes propriétés hydrodynamiques permettent d'atteindre des rendements coulométriques élevés et des limites de détection faibles.

Le feutre de graphite est formé de fibres graphitiques d'environ 10 μm de diamètre réparties de façon statistique au sein du matériau. Du fait de sa grande surface spécifique (de 1 à 1 500 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) et de sa porosité importante (environ 90 %), il a été de nombreuses fois adopté comme matériau d'électrolyse [1-2]. Parmi les différents feutres existant sur le marché, certains présentent également une bonne conductivité, ce qui en fait des matériaux de choix pour l'analyse électrochimique en flux continu.

En exploitant les propriétés du feutre de graphite, nous évoquerons à travers plusieurs exemples d'application comment ce matériau d'électrode peut être employé pour l'analyse en flux continu comprenant une première étape de préconcentration, effectuée soit par électrodéposition, soit par complexation d'ions. Concernant ce dernier cas, nous soulignerons l'influence de la méthode de modification d'électrodes sur la réponse du capteur et de la nature du récepteur sur sa sélectivité.

Préconcentration des ions par électrodéposition : cas des ions Zn^{2+}

Une cellule électrochimique en flux a été développée au laboratoire pour réaliser l'étape d'accumulation par électrodéposition sur feutre de graphite, suivie de l'analyse électrochimique (figure 1).

Cette cellule s'est révélée particulièrement performante pour l'analyse en flux : 1) l'agencement des électrodes dans cette cellule engendre des réponses électrochimiques plus élevées que dans une cellule classique à trois électrodes ; 2) la percolation de la solution à analyser lors de l'étape de préconcentration permet d'atteindre un signal de redissolution plus important qu'en mode statique.

La réponse électrochimique peut être optimisée en jouant sur les potentiels et temps d'électrodéposition ainsi que sur le débit [3]. Une limite de détection pour l'analyse du zinc a été estimée à $5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ pour 5 min d'électrodéposition en flux, la courbe d'étalonnage soulignant une linéarité entre 10^{-6} et $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Les dosages de solutions d'eau du robinet supplantées de zinc et d'un médicament contenant du zinc ont pu être effectués par la méthode des ajouts dosés, confirmant la validité de la méthode dans des milieux plus complexes.

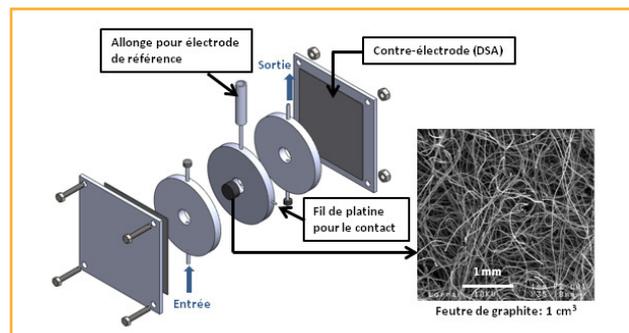


Figure 1 - Cellule électrochimique en flux et feutre de graphite.

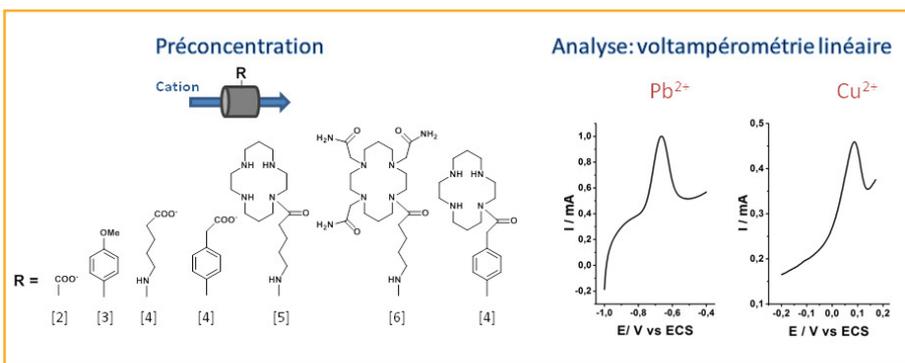


Figure 2 - Feutre de graphite modifié par différents récepteurs pour la détection des ions Pb^{2+} et Cu^{2+} .

Préconcentration des ions par complexation

Les méthodes de complexation consistent à introduire des sites de coordination libres sur la surface de l'électrode utilisés comme récepteurs. En présence de l'analyte (ici un ion électroactif), ces récepteurs donneront une réponse électrochimique caractéristique du complexe formé. La méthode présente plusieurs avantages comparée à la redissolution anodique sur mercure, tels qu'une plus grande sélectivité introduite par le récepteur et la possibilité d'observer des réponses électrochimiques dans le domaine des potentiels positifs.

Influence de la nature du récepteur sur la sélectivité : cas des ions Pb^{2+}

Les carboxylates

Les groupements carboxylates résultant de l'oxydation à l'air du feutre de graphite ont servi dans une première étude de récepteurs pour l'étape de préconcentration des ions Pb^{2+} en circuit ouvert (figure 2) [4].

Ces travaux ont mis en exergue plusieurs avantages significatifs du procédé en flux comparé à un système statique : une augmentation de la cinétique de complexation pendant la préconcentration de l'analyte sur l'électrode et un bon contrôle du volume de solution à analyser en contact avec la surface de l'électrode. Ce dernier point est important car le volume de solution à analyser influence le signal électrochimique et donc la sensibilité du capteur. Une courbe de calibration a pu être établie. Contrairement à la préconcentration par électrodéposition, cette courbe n'est pas linéaire et atteint un plateau. Une limite de détection de 10^{-9} mol L^{-1} a été déterminée, valeur inférieure à la limite européenne imposée pour le plomb dans l'eau potable ($4,8 \times 10^{-8}$ mol L^{-1}). Le capteur est cependant peu sélectif et présente des interférences avec le cadmium, le nickel, le zinc et le cobalt. Pour augmenter cette sélectivité, des récepteurs peuvent être introduits à la surface des fibres du feutre de graphite.

Récepteurs de type cyclame

Des dérivés du cyclame (1,4,8,11-tétrazacyclotétradécane), connus pour leur aptitude à complexer les cations, ont été choisis comme récepteurs et immobilisés de façon covalente sur le feutre de graphite [5-6]. Le feutre ainsi modifié a alors servi de matériau d'électrode pour la détection des ions Pb^{2+} (figure 2). Nous avons pu noter des différences de comportement par rapport au feutre de graphite non modifié : i) le débit de la solution à analyser qui percole l'électrode pendant l'étape de préconcentration en circuit ouvert influence la cinétique de complexation ; ii) la valeur de la concentration volumique des ions complexés par l'électrode modifiée atteint un optimum en fonction du débit.

La courbe de calibration est, comme dans le cas du feutre non modifié, caractéristique d'un équilibre. Des limites de détection de l'ordre de $2,5 \times 10^{-8}$ mol L^{-1} pour environ 30 min de préconcentration ont pu être atteintes.

En présence d'ions métalliques interférents tels que Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} et Co^{2+} ajoutés en concentration similaire, l'électrode modifiée par le TETRAM (2,2',2''-(1,4,8,11-tétrazacyclotétradécane-1,4,8-triyl)triacétamide) présente une très bonne sélectivité, supérieure à celle du feutre comprenant le cyclame.

Ces résultats soulignent l'importance de la nature du récepteur pour améliorer la sélectivité du capteur.

Influence de la méthode de greffage sur la complexation : cas des ions Cu^{2+}

La fonctionnalisation du feutre de graphite par réduction cathodique d'un sel de diazonium issu de la *p*-anisidine [7] ou par oxydation anodique de l'acide 5-aminovalérique [8] a mis en évidence l'influence de la présence de fonctions azotées au sein de l'espaceur sur la complexation d'ions Cu^{2+} (figure 2). Il est de plus important qu'une fois immobilisé, le ligand puisse adopter une conformation capable de complexer les ions afin de pouvoir observer le signal électrochimique caractéristique du complexe formé en solution.

Conclusion

L'analyse électrochimique en flux utilisant des électrodes poreuses tridimensionnelles présente un intérêt réel en termes de performances analytiques et du fait de l'étendue de ses domaines d'application. Elle ouvre des perspectives nouvelles qui restent encore à explorer.

Références

- [1] Fontmorin J.-M., He W.Y., Floner D., Fourcade F., Amrane A., Geneste F., Reductive dehalogenation of 1,3-dichloropropane by a [Ni(tetramethylcyclam)]Br₂-Nafion® modified electrode, *Electrochim. Acta*, **2014**, *137*, p. 511.
- [2] Marion R., Muthusamy G., Geneste F., Continuous flow catalysis with a biomimetic copper(II) complex covalently immobilized on graphite felt, *J. Catal.*, **2012**, *286*, p. 266.
- [3] Feier B., Floner D., Cristea C., Bodoki E., Sandulescu R., Geneste F., Flow electrochemical analyses of zinc by stripping voltammetry on graphite felt electrode, *Talanta*, **2012**, *98*, p. 152.
- [4] Nasraoui R., Floner D., Geneste F., Analytical performances of a flow electrochemical sensor for preconcentration and stripping voltammetry of metal ions, *J. Electroanal. Chem.*, **2009**, *629*, p. 30.
- [5] Nasraoui R., Floner D., Paul-Roth C., Geneste F., Flow electroanalytical system based on cyclam-modified graphite felt electrodes for lead detection, *J. Electroanal. Chem.*, **2010**, *638*, p. 9.
- [6] Nasraoui R., Floner D., Geneste F., Improvement in performance of a flow electrochemical sensor by using carbamoyl-arms polyazamacrocycle for the preconcentration of lead ions onto the electrode, *Electrochem. Commun.*, **2010**, *12*, p. 98.
- [7] Feier B., Floner D., Cristea C., Sandulescu R., Geneste F., Development of a novel flow sensor for copper trace analysis by electrochemical reduction of 4-methoxybenzene diazonium salt, *Electrochem. Commun.*, **2013**, *31*, p. 13.
- [8] Feier B., Fizesan I., Mériadec C., Ababou Girard S., Cristea C., Sandulescu R., Geneste F., Influence of the electrografting method on the performances of a flow electrochemical sensor using modified electrodes for trace analysis of copper(II), *J. Electroanal. Chem.*, **2015**, *744*, p. 1.



Florence Geneste

est chargée de recherche au CNRS à l'Institut des sciences chimiques de Rennes*.

* Institut des sciences chimiques de Rennes, CNRS UMR 6226, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cedex.
Courriel : Florence.Geneste@univ-rennes1.fr