

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT
كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
DEPARTEMENT Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : chimie inorganique

Par :

CHATTI Messaoud
HADJ KOUIDER Abderrahmane

THEME

Détection électrochimique du nitrite sur une électrode modifiée

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

<i>M. Ferhat Mahmoud</i>	<i>(MCA)</i>	<i>Président</i>
<i>M. Sebiane Sofiane</i>	<i>(MAA)</i>	<i>Examinateur</i>
<i>Mme. Hamdi Fatima Zohra</i>	<i>(MAA)</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>M. Doulache Merzak</i>	<i>(MCB)</i>	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire : 2018- 2019

Remerciements

Nous remercions en premier lieu Dieu tout puissant de nos avoir accordé puissance et la volonté pour achever ce travail.

Ce travail à été réalisé au laboratoire de physico-chimie des matériaux, à la faculté des sciences, Université Amar Telidji-Laghout, nous souhaitons aussi remercier notre encadreur de mémoire, DOULACHE Merzak, pour le temps qu'il a consacré à nos apporter les outils méthodologiques indispensables à la conduite de cette recherche. Son exigence nos a grandement stimulé.

Nous adressons également nos remerciements aux membres de jury qui ont accepté d'examiner ce mémoire en lui apportant de l'intérêt

Nous remercions vont aussi à tous les enseignants du département de chimie de l'Université de Laghouat et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

*Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de ma chère mère SALMA qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui.
Et à l'esprit de mon père, que Dieu leur fasse miséricorde et qu'il garde au paradis.*

Et Je dédie ce travail à :

*Mes grand- mères paternelle et maternelle
Ma femme et Mes frères et sœurs*

*Mes oncles et tantes et à toute ma famille et
Mes amies*

Je dédie également ce travail à mon cher professeur, le Dr DOULACHE MERZAK, qui ne nous a pas épargné les conseils et les conseils et a toujours été avec nous

A ma chère collègue Abderrahmane Hadj Kouider et toute sa famille

*A toute la promotion master 2 chimie
Et à tout les gens qui ont participé à ce travail*

Messaoud

Dédicace

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Je dédie ce travail qui n'aura jamais pu voir le jour sans les soutiens indéfectibles et sans limite de ma chère mère KHADIDJA qui ne cessent de me donner avec amour le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui.

Et à l'esprit de mon père et de mon oncle, que Dieu leur fasse miséricorde et qu'ils garde au paradis.

je dédie aussi à Mes chères sœurs qui m'ont apporté tout mon soutien et m'ont fait vivre de bons jours. Et à tous leurs enfants, en particulier les jeunes.

À la famille de mon oncle et à tous leurs enfants et à toute la famille de HADJ KOUIDER

Je dédie également ce travail à mon cher professeur, le Dr DOULACHE MERZAK, qui ne nous a pas épargné les conseils et les conseils et a toujours été avec nous

Je dédie également mon projet de fin d'études à mon ami MESSAOUD CHATTI et toute sa famille

Et à mes camarades du lot 2019 de chimie inorganique et organique

*À mes frères et amis dans la cité d'université qui m'ont accompagné tout au long de mes études
A tous ceux qui me connaissent de près ou de loin et qui m'aiment bien*

Abderrahmane

SOMMAIRE

Introduction général	01
----------------------------	----

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Capteurs électrochimiques	03
I.2. Les différents types de capteurs électrochimiques	03
I.2.1 Capteurs conductimétriques	03
I.2.2. Capteurs potentiométriques	04
I.2.3. Capteurs ampérométriques.....	05
I.3. Validation d'une méthode analytique	05
I.3.1. Limite de détection et de quantification.....	06
I.3.2. Fidélité (précision)	06
I.3.4. Sensibilité	07
I.3.5. Linéarité.....	07
I.3.6. Calcul du taux de recouvrement.....	07
I.4. Les électrodes chimiquement modifiées (ECMs) appliquées a la détection électrochimique.....	08
I.4.1 Intérêt des ECMs.....	08
I.5. Les nanotubes de carbone (NTCs)	09
I.5.1. Les nanotubes de carbone multifeuillets ou multiparois (MWCNTs)	09
I.5.2. Propriétés physiques des nanotubes de carbone	09
I.6. Les propriétés chimiques du nitrite	12
I.6.1. Composition et formule chimique	12
I.6.2. Origine, utilité et nuisance	12
I.7. Technique électrochimique de synthèse et de caractérisation des dépôts	13
I.7.1. Voltampérométrie cyclique (VC)	13
I.7.2. Voltamètre à vague carrée (SWV)	14
I.7.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	14
I.7.3.1. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique	15
I.7.3.2. Etude de l'impédance pour un système électrochimique	15
I.7.3.3. Définition du CPE (constant phase élément)	16

CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSION

II.1. Produits chimiques et appareillages utilisés	17
II.1.1. Produits chimiques	17
II.1.2. Appareillage et montage électrochimique.....	17
II.1.2.1. Cellule électrochimique	18
II.1.2.2. Les Electrodes	18
II.2. Préparation de l'état de surface des électrodes	18
II.3. Préparation de l'électrode MWCNT/Pt	19
II.4. Préparation de la solution réelle	19
II.5.. Etude de comportement électrochimique du nitrite NO ₂ ⁻	19
II.5.1. Activité électrocatalytique de MWCNT/Pt vis-à-vis de l'oxydation du nitrite.....	19
II.6. Effet de la vitesse de balayage	21
II.6.1. Mécanisme d'oxydation du nitrite sur l'électrode MWCNT/Pt.....	22
II.6.2. Caractérisation de l'électrode modifiée par la voltammétrie cyclique	22
II.6.3. Facteur de rugosité de l'électrode MWCNT/Pt.....	23
II.6.4. Caractérisation de l'électrode modifiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	24
II.7. Utilisation de méthodes électrochimiques impulsionnelles	26
II.7.1. Voltammétrie à vague carré (SWV)	26
II.7.2. Optimisation des paramètres de SWV	27
II.7.3. Effet d'accumulation	29
II.7.4. Dosage individuel de nitrite	30
II.8. Effet de l'interférence	32
II.9. Application (détection du nitrite dans l'eau minérale)	33
Conclusion générale	34

Listes des figures

Fig (I-1) : Schéma du principe général d'un capteur chimique.....	03
Fig (I-2) : Schéma de principe des mesures conductimétrique.....	04
Fig (I-3) : Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice.....	04
Fig (I-4) : Schéma d'un montage de détection par ampérométrie.....	05
Fig (I-5) : Structure d'une feuille de graphite à droite et d'un nanotube de carbone à gauche....	10
Fig (I-6) : Structure chimique de la molécule de nitrite.....	12
Fig (I-7) : L'allure générale de la courbe voltampérométrique.....	13
Fig (I-8) : Variation du potentiel au cours du temps lors d'une voltammétrie à vague carrée.....	14
Fig (I-9): Réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une voltammétrie à vague carrée.	14
Fig (I-10) : Schéma d'une fonction de transfert.....	15
Fig (I-11) : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique.....	15
Fig (I-12) : Impédance du circuit de Randles.....	16
Fig (II-1) : Photographie de la chaîne de mesures électrochimiques.....	17
Fig (II-2) : Cellule électrochimique.....	18
Fig (II-3) : La Voltamétrie cyclique de l'électrode (A) Pt et (B) MWCNT/Pt dans PBS (0.1 M ; pH 7.02) en présence et en absence de nitrite (1 mM)	20
Fig (II-4) : La Voltammétrie cyclique de l'électrode Pt et de MWCNT dans PBS (0.1 M ; pH 7.02) en présence de nitrite (1 mM).....	20
Fig (II-5) : Voltamogrammes de MWCNT à différentes vitesse de balayage ($v= 5-300 \text{ mVs}^{-1}$) Dans PBS (0.1M ; pH 7.02) en présence de nitrite (1 mM).....	21
Fig (II-6) :(A) Variation de I en fonction de la vitesse de balayage. (B) Variation de I en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.....	22
Fig (II-7) : Voltamogrammes de l'électrode Pt et MWCNT/Pt. Mesures effectuées dans 10 mM de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dans le KCl (0.1 M) entre -0.4 et 0.6 V, avec une vitesse de balayage 50 mV/s	23
Fig (II-8) : Diagrammes Nyquist de Pt (A) et MWCNT/Pt (B); dans une solution de KCl (0.1 M) en présence de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1 mM).....	24

Fig (II-9) : Circuit électrique utilisé pour modéliser les données d'impédance pour le platine, et MWCNT/Pt.....	25
Fig (II-10) : Voltamétrie à vague carre (SWV) de Pt et MWCNT en présence de nitrite (1M)....	27
Fig (II-11) : (A) Voltamogrammes à vague carrée de MWCNT/Pt en présence du nitrite (1 M) à différentes amplitude de pulsion (B) la variation de l'intensité du courant en fonction de l'amplitude.....	28
Fig (II-12) : (A) Voltamogrammes à vague carrée de MWCNT/Pt en présence du nitrite (1 M) à différentes impulsion de potentiel (B) la variation de l'intensité du courant (μA) en fonction de l'impulsion de potentiel.....	28
Fig (II-13) : Courbe (A et B) représente la variation de l'intensité du courant (μA) en fonction de potentiel.....	29
Fig (II-14) : Courbe (A) représente la variation de l'intensité du courant (μA) en fonction de potentiel et (B) représente la variation de l'intensité du courant (μA) en fonction de temps d'accumulation.....	30
Fig (II-15) : (A) La voltammogrammes à vague carrée de Pt. (B) la voltammogrammes à vague carrée de MWCNT.....	30
Fig (II-16) : (A) Courbe d'étalonnages obtenus sur Pt. (B) courbes d'étalonnage obtenue sur MWCNT.....	31
Fig (II-17) : Etude L'interférence métallique et organique sur la concentration du nitrite contenant 50 μM par addition de quelques éléments comme le K^+ , Na^+ , Cl^- , Zn^{++} , Ba^{++} , glucose, acide ascorbique. Dans une solution de PBS 20 ml.....	32

Liste des tableaux

Tableau II-1: Liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.....	17
Tableau II-2 : Compositions chimiques de l'eau minérale analysée (<i>Elgoléa</i> [®]).....	19
Tableau II-3 : La rugosité de la surface obtenue pour les électrodes Pt et MWCNT/Pt.....	24
Tableau II-4 : Paramètres électrochimiques calculées à partir de mesures de SIE sur Pt et MWCNT/Pt dans $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, en utilisant le circuit équivalent présenté dans la Fig. (II-8).....	25
Tableau II-5 : Valeurs du courant d'échange déterminées lors du processus redox sur Pt et MWCNT/Pt.....	26
Tableau II-6 : Comparaison des performances analytiques de capteur MWCNT/Pt avec d'autres capteurs décrits dans la littérature pour la détection de NO_2^- . LOD et LOQ calculés par la méthode de la droite d'étalonnage (Fig II-16).....	31
Tableau II-7 : La variation de la réponse de courant du nitrite calculé du Bias.....	33
Tableau II-8 : Répétabilité de la mesure de sensibilité évalué à partir de trois essais.....	33

Liste des abréviations

C_{dl} : La capacité de la double couche.

CE : Electrode auxiliaire.

CPE : Élément de phase constante.

CPE^h : Electrode pâte de Carbon.

E : Le potentiel.

ECMs : Les électrodes chimiquement modifiées.

ECS : Électrode au calomel saturé.

EIS : La spectroscopie d'impédance électrochimique.

ER : Electrode de référence.

ET : Electrode de travail.

F : La constante de Faraday.

F_R : Facteur de rugosité.

G : Conductance.

GCE : Glassy carbon electrode.

Hb : Hémoglobine.

I : Le courant.

I_p : Le courant de pic anodique.

LOD : La limite de détection.

LOQ : La limite de quantification.

MWCNT : Multi Wall carbon nanotube.

n : Le nombre d'électrons transférés.

PAMAM : Polyamidoamine.

PBS : Solution Tampon Phosphate

R : La constante des gaz parfait.

R_{ct} : La résistance de transfert de charge.

R_s : Résistance de l'électrolyte.

S : Surface des électrodes.

T : La température.

TR : Taux de recouvrement.

VC : Voltampérométrie cyclique.

Z_w : Impédance de Warburg.

Ω : Ohms.

Introduction général

De nos jours, les nitrites constituent une des principales sources de pollution de l'environnement. Les nappes phréatiques, les stations d'épuration d'eau et les cours d'eau sont menacés par leurs taux élevés en raison de leurs utilisations intenses comme engrais dans l'agriculture moderne et en industrie alimentaire [1]. Présents en excès dans la nature, ces substances provoquent de sérieux problèmes environnementaux.

Les nitrates sont des composés potentiellement dangereux pour la santé humaine, ils peuvent provoquer diverses maladies : le syndrome du bébé bleu, le cancer ou l'hypertension [2]. Ces ions peuvent interagir avec des amines pour former des nitrosamines cancérigènes [1]. Ainsi, leur détermination est importante pour des raisons environnementales et de santé publique ce qui a incité les scientifiques à développer des techniques chimiques et électrochimiques d'analyse de ces substances.

L'électrochimie se présente notamment comme une méthode d'analyse intéressante qui relie des mesures électriques à des paramètres chimiques. L'exploitation analytique des lois de cinétique électrochimique a trouvé écho dans un grand nombre de domaines, comme l'environnement, l'agroalimentaire, l'industrie et l'analyse biomédicale [3]. En effet, les méthodes spectrométriques sont souvent coûteuses et nécessitent beaucoup de temps (prélèvement, transport et stockage des échantillons à analyser, coût du prétraitement et de l'équipement, personnel qualifié). Ces méthodes électrochimiques présentent de nombreux avantages comparées aux méthodes spectrométriques, l'équipement étant moins coûteux et les mesures pouvant être réalisées directement et rapidement [4].

Le principe de base d'une mesure électrochimique repose sur le fait que certaines molécules ou ions peuvent échanger des électrons avec une électrode, ceci dans des conditions analytiques bien définies en particulier par le potentiel auquel cet échange a lieu [5].

Le développement d'électrodes modifiées, avec pour applications principales les capteurs, est un enjeu important des recherches actuelles en électrochimie. Des composés organiques et inorganiques tels que des couples redox, des polymères, des oxydes métalliques, des argiles, des solides microporeux, ont été envisagés pour modifier les électrodes [6,7]. Des résultats prometteurs ont été notamment obtenus avec les nanotubes de carbone [8].

Dans ce contexte, cette mémoire se veut une contribution au développement de capteur électrochimique pour la détermination du nitrite. Pour atteindre cet objectif, la modification du platine avec des nanotubes de carbone multifeuillets ou multiparois (Multi Walled Carbon Nanotubes - MWCNTs) a été étudiée par différentes méthodes électrochimiques. Cette électrode chimiquement modifiée a été utilisée comme capteur électrochimique pour le dosage du nitrite.

Ce mémoire s'articule en deux chapitres :

Le premier chapitre est dédié à la présentation des différents types de capteurs électrochimique et leurs principes de fonctionnement. Nous présenterons ensuite les propriétés chimiques et physiques des nanotubes de carbone. Aussi tout au long de ce chapitre, les différentes techniques électrochimiques utilisées dans le cadre de ce travail seront présentées.

Le deuxième chapitre, l'interface modifiée sera d'abord appliquée à l'oxydation du nitrite des solutions modèles, afin de déterminer les performances analytiques du capteur (seuil de détection, domaine de linéarité, sensibilité etc....) ainsi que les caractéristiques métrologiques (répétabilité et reproductibilité). Les résultats du capteur électrochimique seront comparés à ceux des principaux travaux rencontrés dans la bibliographie.

A la fin de ce chapitre, nous présenterons les performances du capteur appliqué à l'analyse du nitrite dans les milieux réels (l'eau minérale).

Une conclusion générale résume l'essentiel des résultats trouvés dans ce présent travail.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Capteurs électrochimiques

Principe : Les équilibres électrochimiques réalisés à des interfaces électrode / électrolyte sont mis à profit pour la réalisation de capteurs permettant la mesure de la concentration d'une espèce en solution. Ces capteurs comprennent une électrode sélective d'un espace et une électrode de référence de potentiel mesuré aux bornes du capteur, proportionnelle à l'activité de l'espace concernée, suit une relation analogue, dans sa forme, à celle de Nernst [9].

Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction: Potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique

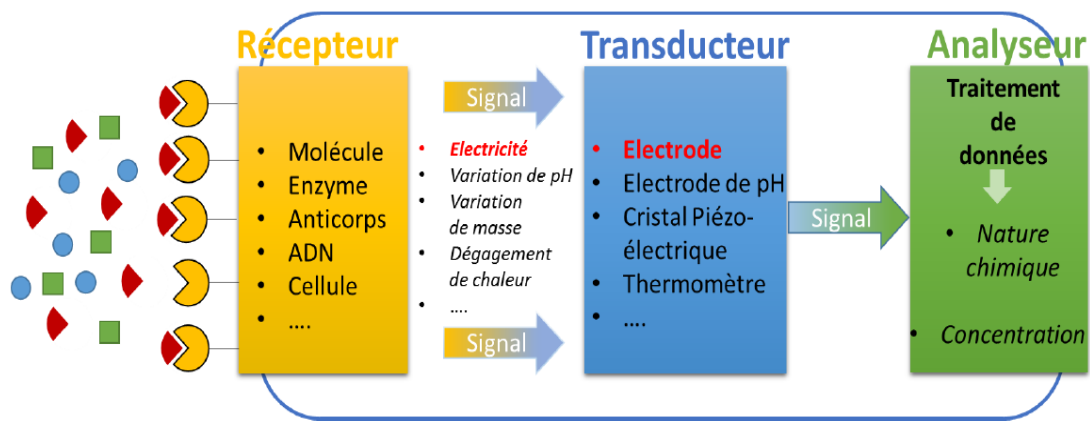


Fig (I-1) : Schéma du principe général d'un capteur chimique.

Le capteur potentiométrique et ampérométriques sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétrique. Toutefois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétrique commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration [10].

I.2. Les différents types de capteurs électrochimiques

I.2.1 Capteurs conductimétriques

La mesure de la résistance d'une solution permet la déduction de la concentration de charges entre deux électrodes [11]. La conductance d'une cellule de conductivité (**Fig I-2**) est fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet, qui stipule :

$$G = k \frac{A}{l} \text{ Eq. I. 1}$$

Où G est la conductance (S ou Ω^{-1}), κ la conductance spécifique du corps (S/cm), A la surface de sa section (cm^2) et l sa longueur (cm).

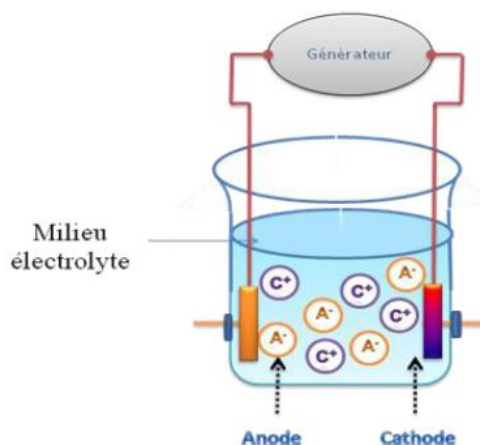


Fig (I-2): Schéma de principe des mesures conductimétriques

La conductance de cellule est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte dans laquelle elle est plongée. Un étalonnage préalable dans une solution de concentration connue est nécessaire. Les mesures sont effectuées à courant alternatif afin d'éviter des variations de résistance engendrées par la polarisation des électrodes à courant continu. Ce type de capteur peut servir, par exemple, à mesurer la salinité de l'eau ainsi que tester la pureté de l'eau [12].

I.2.2. Capteurs potentiométriques

Ces capteurs mesurent la différence de potentiel à courant nul, présente entre deux électrodes plongées dans une solution (**Fig I-3**): l'électrode de travail (récepteur) et l'électrode de référence. La réponse du capteur suit la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \times \left(\frac{A_{ox}}{A_{red}} \right) \text{ Eq. I. 2}$$

Avec E la différence de potentiel à l'équilibre entre l'électrode de travail et la solution (en V), E_0 le potentiel standard de l'espèce dosée (en V), R la constante des gaz parfaits (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T la température en solution (en K), n le nombre d'électrons, F la constante de Faraday (en C/mol) et A l'activité de l'espèce.

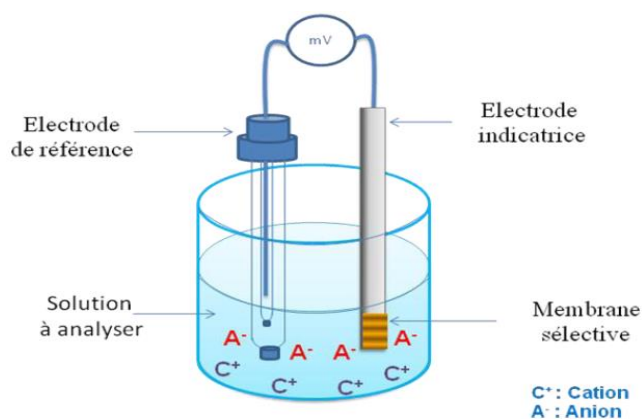


Fig (I-3): Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice.

Ces électrodes peuvent être utilisées pour un dosage de CO₂, pH, ions (nécessite une membrane) [13]. L'électrode de référence la plus utilisée est en verre, saturée en calomel. Cette technique a l'avantage d'être peu coûteuse, simple d'utilisation et rapide, cependant elle est peu sensible et manque de reproductibilité.

I.2.3. Capteurs ampérométriques

Un capteur ampérométrique fonctionne par oxydation ou réduction d'une espèce en solution sur une électrode de travail. On applique à cette dernière une différence de potentiel par rapport à une électrode de référence (Fig I-4). Le courant d'oxydation ou de réduction mesuré sur une troisième électrode, l'électrode auxiliaire, est directement proportionnel à la concentration de l'espèce étudiée [14]. Ce capteur est grandement répandu dans le domaine de l'électroanalyse.

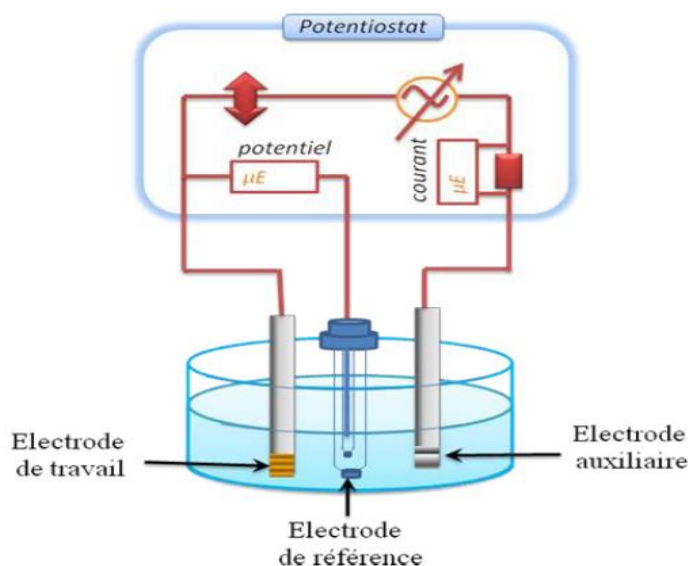


Fig (I-4) : Schéma d'un montage de détection par ampérométrie

Nous avons orienté notre thèse vers ce type de capteurs. En effet, ceux-ci présentent les deux caractéristiques essentielles que l'on attend d'un capteur dans le domaine de l'électroanalyse. Ils sont sélectifs en termes d'espèces puisque le niveau de surtension permet de discerner une espèce caractérisée par ce potentiel. Ils permettent également de quantifier les espèces cibles avec une assez bonne précision et pour des seuils de détection assez bas. L'utilisation de ces capteurs est associée à un protocole analytique reposant sur une technique électrochimique ampérométrique pour laquelle le traitement électrochimique imposé et le traitement du signal induit peuvent faire l'objet d'un certain nombre de variantes que le manipulateur pourra choisir.

I.3. Validation d'une méthode analytique

La validation d'une méthode d'analyse est une procédure qui permet d'établir, par des études expérimentales, que les critères de performance de la méthode permettent de répondre aux exigences de l'usage auquel elle est destinée [15]. Rappelons que l'objectif principal d'une

méthode analytique de dosage est de pouvoir quantifier le plus justement et le plus précisément possible chacune des quantités inconnues que l'analyste aura à évaluer. Tandis que l'objectif de la validation est de donner au laboratoire et aux autorités des garanties suffisantes que chacune des mesures qui seront réalisées en routine avec une méthode donnée seront proches de la vérité. A ce stade, il est important de définir certains termes fréquemment rencontrés en validation :

I.3.1. Limite de détection et de quantification

A) Limite de détection

La limite de détection (LOD) est la plus petite concentration ou quantité d'un paramètre ou d'un analyte, qui produit un signal détectable avec une fiabilité définie et statistiquement différent de celui produit par un blanc dans les mêmes conditions [16]. LOD est calculée selon :

$$LOD = \frac{3\sigma}{p} \quad \text{Eq. I. 3}$$

Où σ est l'écart type résiduel de la droite d'étalonnage et p est la pente de la droite.

B) Limite de quantification

C'est la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec un coefficient de variation du facteur de réponse acceptable [17]. La limite de quantification LOQ est calculée selon :

$$LOQ = \frac{10\sigma}{p} \quad \text{Eq. I. 4}$$

L'écart type résiduel dans le cas d'une corrélation linéaire est donné par l'équation :

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}}{n - 1} \quad \text{Eq. I. 5}$$

I.3.2. Fidélité (précision)

La fidélité exprime l'étroitesse de l'accord (degré de dispersion, coefficient de variation) entre une série de mesures provenant des multiples prises d'un échantillon homogène dans les conditions prescrites. Elle est généralement exprimée par le coefficient de variation (CV en %) qui est obtenu en effectuant le rapport entre l'écart type (σ) des résultats d'essais et la moyenne (m) des réponses observées [18].

$$CV(\%) = \frac{\sigma}{m} \times 100 \quad \text{Eq. I. 6}$$

Les mesures quantitatives de la fidélité dépendent de façon critique des conditions stipulées.

Peuvent ainsi être distinguées les conditions de :

A) Répétabilité

Ce sont les conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des échantillons d'essais identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur,

utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps [18]. Il s'agit en fait de mesurer la variabilité des résultats d'une même série c'est à- dire la mesure de la variabilité intra-groupe.

B) Reproductibilité

Ce sont les conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur les échantillons d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents. Il s'agit d'une étude inter-laboratoires [19].

I.3.4. Sensibilité

La sensibilité d'une procédure d'analyse peut être définie comme étant le rapport de la variation de la réponse de la méthode d'analyse à la variation de la quantité d'analyte [19]. Une procédure est dite sensible si une faible variation de la concentration ou de la quantité d'analyte entraîne une variation significative de la réponse.

I.3.5. Linéarité

L'intervalle de linéarité représente le domaine de concentration exploré lors de la validation des méthodes. Celui-ci doit prendre en considération tous les résultats futurs possibles. En effet, si lors de l'utilisation en routine de la méthode, les quantités inconnues que le laboratoire aura à doser se trouvent en dehors de l'intervalle de dosage, les résultats fournis ne pourront être considérés comme fiables. La linéarité d'une procédure analytique est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle de dosage, d'obtenir des résultats directement proportionnels à la concentration en analyte dans l'échantillon [19].

I.3.6. Calcul du taux de recouvrement

L'exactitude doit être indiquée en termes de taux de recouvrement d'une quantité connue de substance ajoutée à l'échantillon, ou en termes de différence entre la moyenne obtenue et la valeur conventionnellement vraie, avec les intervalles de confiance correspondants.

Le taux de recouvrement (TR) est calculé par la formule suivante :

$$TR(\%) = \frac{\text{concentration en analyte retrouvée}}{\text{concentration en analyte préparée}} \times 100 \quad \text{Eq. I. 7}$$

La méthode de dosage de l'analyte sera dite exacte si le taux de recouvrement moyen calculé est compris entre 95 % et 105% [20].

La fidélité de la méthode de dosage sera jugée satisfaisante si pour l'évaluation de la répétabilité, on trouve un CV inférieur ou égale à 5% [21].

I.4. Les électrodes chimiquement modifiées (ECMs) appliquées à la détection électrochimique

Le contrôle des propriétés physiques et chimiques de l'interface électrode/électrolyte permet d'améliorer la réactivité et la sélectivité d'une réaction électrochimique ce contrôle est en particulier rendu possible par une modification de l'électrode, en immobilisant irréversiblement une espèce chimique à sa surface. L'électrode ainsi modifiée acquiert les propriétés chimiques et électrochimiques du système immobilisé (molécule simple, assemblage moléculaire, matériau macromoléculaire, matériau hybride organique- Inorganique, etc.). Le terme général d'électrode chimiquement modifiée (ECM) [22] désigne toute électrode à la surface de laquelle une espèce chimique aux propriétés spécifiques (groupe redox, catalyseur, photo-sensibilisateur, complexant, colorant, etc.) a été délibérément fixée. Les pionniers dans ce domaine ont été Lane et Hubbard [23] qui, en 1973, ont démontré l'influence importante de la modification d'électrodes de platine, par adsorption de dérivés éthyléniques, sur la cinétique de réactions électrochimiques. Ces travaux ont permis de mettre en évidence cette modification sur la réponse électrochimique des ECMs fabriquées.

I.4.1 Intérêt des ECMs

Les électrodes chimiquement modifiées permettent le développement de procédures analytiques utilisant des réactifs immobilisés (molécules complexantes, matériau d'électrode anionique ou cationique...). Un des avantages de ces systèmes est qu'ils nécessitent l'utilisation d'une quantité minimum de réactifs, souvent coûteux, pour réaliser les analyses. Ces derniers temps, différentes stratégies ont été employées pour la modification de l'électrode. Pour autant, les motivations sont communes (i) l'amélioration de la sélectivité et de la sensibilité de la mesure électrochimique, (ii) la réduction des problèmes d'adsorption des produits d'oxydation à la surface de l'électrode (iii) la prévention de réactions indésirables rivalisant cinétiquement avec les réactions ciblées, Sans oublier les motivations d'ordre économique et temporel par le fait que ces méthodes sont moins coûteuses et moins consommatrices de temps par rapport aux autres méthodes analytiques classiques. Pour ces raisons, les électrodes chimiquement modifiées sont largement décrites comme des outils analytiques sensibles et sélectifs et sont adoptées dans différents domaines d'application : analyse en biologie clinique, suivi des procédés agroalimentaires, contrôle de l'environnement...

I.5. Les nanotubes de carbone (NTCs)

Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des graphènes. Ce sont des matériaux très résistants et durs et ils ont des conductivités électrique et thermique très élevées. En fonction de leur chiralité, ils peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Les nanotubes de carbone semi-conducteurs sont généralement de type p avec une très grande mobilité de charge. [24] Il existe principalement deux types de nanotubes de carbone : les mono-feuillets et les multi feuillets ; il y a aussi les double-feuillets qui ont des propriétés à mi-chemin entre les deux précédents.

I.5.1. Les nanotubes de carbone multifeuillets ou multiparois (MWCNTs)

Un nanotube de carbone multifeuillets est constitué de plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres. Il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multifeuillets. [25]

- Le modèle poupée russe : les plans de graphène sont arrangés en cylindres concentriques.
- Le modèle parchemin : un seul feuillet de graphène est enroulé sur lui-même, comme une feuille de papier.

Les NTCs conduisent l'électricité à cause du réseau étendu de liaison π qui court d'un bout à l'autre du tube. Ces liaisons sont très fortes dans le sens de la longueur du tube. Les MWCNTs sont généralement semi-conducteurs.

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des NTCs. On peut citer deux grandes classes détaillées dans la littérature : les synthèses à haute température et les synthèses à température moyenne ou CVD (chemical vapour deposition).

I.5.2. Propriétés physiques des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards. Les propriétés des nanotubes résultent directement de leur filiation structurale avec le graphite. Le caractère planaire et dirigé des liaisons chimiques fait du graphite un solide très stable chimiquement et très anisotrope dont l'essentiel des propriétés est contenu dans le plan hexagonal qui sert précisément de squelette au nanotube [26].

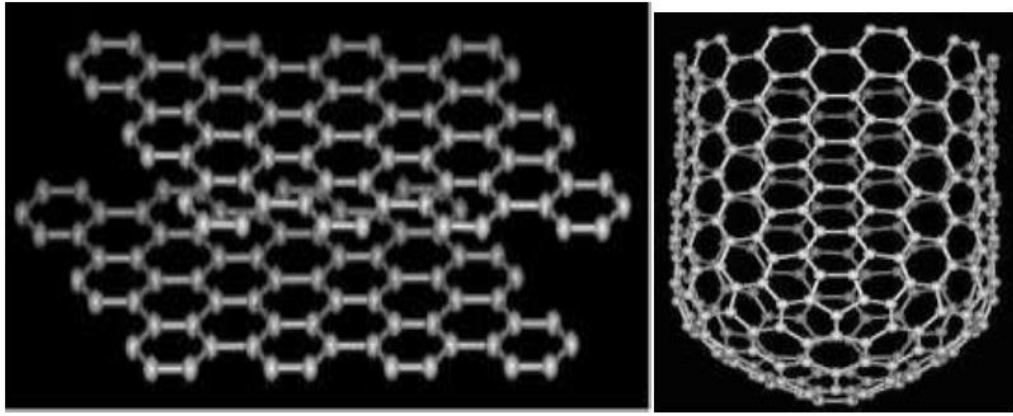


Fig (I-5) : Structure d'une feuille de graphite à droite et d'un nanotube de carbone à gauche.

Le plus est apporté par les perturbations apportées à ce plan : courbure et réduction de la dimensionnalité. Les propriétés sont donc issues de la conjugaison de celles du graphite et des conditions imposées par l'enroulement. D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois une excellente rigidité (mesurée par le module d'Young), comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. Des points de vue électrique et optique, les nanotubes ont la particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène). Dans cette étude on s'intéressera aux propriétés électriques, [27] électroniques et optiques des nanotubes de carbones. Cependant les NTCs possèdent aussi de bonnes propriétés mécaniques, [28] chimiques [29] et thermiques [30] qui sont utiles dans d'autres applications.

a) Propriétés de conduction électrique : Le graphite est bon conducteur, cependant, ses capacités de transport électrique sont très sensibles aux perturbations géométriques (notamment la direction) ou chimiques telles que distorsions, ou dopage. Avec le nanotube de carbone la perturbation vient de l'effet de courbure. La conséquence en est que suivant son hélicité un nanotube est un bon ou un mauvais conducteur. Un tiers des tubes dont les tubes 'chaise' ont un caractère métallique. Cette propriété essentielle a été calculée théoriquement et vérifiée expérimentalement. De plus un certain nombre de phénomènes liés à la basse dimensionnalité ont été mis en évidence sur les tubes conducteurs. Ces phénomènes d'origine quantique sont en général difficiles à étudier faute de pouvoir disposer de systèmes physiques adaptés. La simplicité structurale et la stabilité chimique font du nanotube métallique un objet modèle de fil moléculaire quantique.

b) Propriétés électroniques : La structure orbitélaire d'un atome de carbone isolé est $1s^2 2s^2 2p^2$, les atomes de carbone possèdent donc quatre électrons sur la couche externe. Dans le plan de graphite, chaque atome de carbone possède à priori deux électrons sur l'orbitale 2s. En fait,

celle-ci s'hybride avec les orbitales 2px et 2py pour former trois orbitales σ contenant chacune un électron de valence par atome de carbone. Le quatrième électron de valence se retrouve dans une orbitale 2pz perpendiculaire au plan de graphite et susceptible de participer à une double liaison. En fait, la conjugaison de ces doubles liaisons dans le graphite conduit à la formation d'une orbitale moléculaire π géante délocalisée sur tout le plan. Étant donné la courbure finie de la surface de graphite qui compose les nanotubes, les orbitales σ et π sont plus ou moins hybridées. Les diagrammes de densités d'états comportant les densités d'états partiels des orbitales σ et π montrent leur présence simultanée aux alentours de l'énergie de Fermi pour des nanotubes de petit rayon, donc de grande courbure. On comprend aisément que toute condition aux limites va restreindre encore la zone de conduction et pourra conduire à la création d'une bande interdite. C'est le cas dans certains nanotubes de carbone, puisque la discrétisation de la zone de Brillouin dépend de la circonférence du tube [31]. Ainsi, les nanotubes présentent un comportement métallique pour $n = m$, semi-conducteur à faible gap pour $n - m = 3q$, $q \in \mathbb{N}^*$ et semi-conducteur dans les autres cas. Le gap moyen est proportionnel au gap du matériau :

$$\overline{Eg} \approx 7,6 E_g \quad \text{Eq.I.8}$$

c) Propriétés optiques : Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont moins mises en avant que leurs propriétés électroniques, ou mécaniques, mais se révèlent tout aussi intéressantes. Les propriétés électroniques originales des tubes induisent des propriétés optiques également originales. La densité d'états des nanotubes est caractérisée par l'existence de singularités de Van Hove [31]. Les transitions électroniques possibles entre singularités du même ordre déterminent le spectre d'absorption. Ces transitions dépendent évidemment du type de nanotube, métallique ou semi-conducteur, mais également du diamètre dt du nanotube considéré, avec une dépendance en $\frac{1}{dt}$ en première approximation. Il est possible de représenter sur une même figure l'énergie de toutes les transitions entre singularités de Van Hove en fonction du diamètre pour tous les types de nanotubes. Ce type de figure est appelé *diagramme de Kataura*, le groupe de Kataura étant le premier à avoir introduit ce type de représentation [32]. Il existe différents diagrammes de Kataura dans la littérature, en fonction de la valeur de l'énergie de recouvrement choisie dans le calcul par le modèle liaisons fortes de la structure électronique des nanotubes. [33]

I.6. Les propriétés chimiques du nitrite

I.6.1. Composition et formule chimique

Les nitrites sont des composés inorganiques, composés d'atomes d'azote et d'atomes d'oxygènes. Leur formule chimique est la suivante NO_2

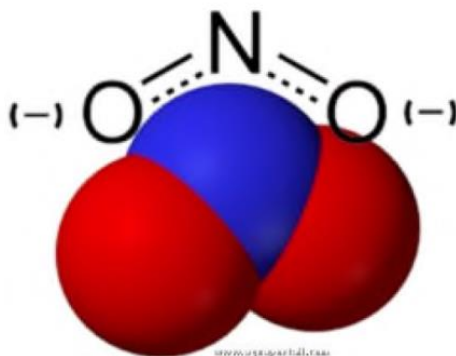


Fig (I-6) : Structure chimique de la molécule de nitrite.

I.6.2. Origine, utilité et nuisance

Les nitrates et les nitrites sont des produits de l'oxydation de l'azote, ils sont présents dans les sols, les eaux, les aliments. Ce sont des contaminants des eaux souterraines communes dans l'irrigation et les zones fortement peuplées. Les engrais azotés, les déchets animaux, et les fosses septiques représentent la plus grande contamination par les nitrates des eaux souterraines. Ces composés sont utilisés comme additifs alimentaires. Le régime alimentaire est la voie principale d'exposition aux nitrates et aux nitrites. Légumes, viandes et l'eau potable sont des sources des nitrates et des nitrites pour les humains. Ils sont naturellement présents dans l'organisme humain. Dès 1916, il a été observé que la quantité des nitrates dans l'urine était plus importante que celle ingérée à la suite de la consommation de légumes et d'eau. Chez les nourrissons, ils entraînent une diminution du transport de l'oxygène par le sang provoquant une méthémoglobinémie, plus connue sous le nom de 'syndrome du bébé bleu (réaction des nitrites avec le Fe(II) de l'hémoglobine formant la méthémoglobine, HbFe(III)). Comme ils peuvent se combiner sous certaines conditions avec des amines pour produire des composés N-nitroso, qui sont toxiques eux-mêmes, mutagène, tératogène et cancérigène. Face à ces constatations inquiétantes, le taux maximal de nitrates présents dans l'eau potable a été fixé à 50 mg. L^{-1} (soit $8.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) par l'Organisation Mondiale de la Santé. Les nitrates posent également un problème lors du traitement à haute température des déchets nucléaires. En effet, leur présence dans ces déchets, conduit à l'émission de gaz toxiques (NO_x) [34].

I.7. Technique électrochimique de synthèse et de caractérisation des dépôts

I.7.1. Voltampérométrie cyclique (VC)

Cette méthode consiste en un balayage en potentiel d'un domaine donné avec une vitesse imposée. On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-électrolyte. Par convention, lorsqu'un courant négatif traverse la solution on parle de courant cathodique et de courant anodique lorsque celui-ci est positif [34].

Principe : En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) en fonction du potentiel (E). le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les composés qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, réaction électrochimique. Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la (**Fig I-7**).

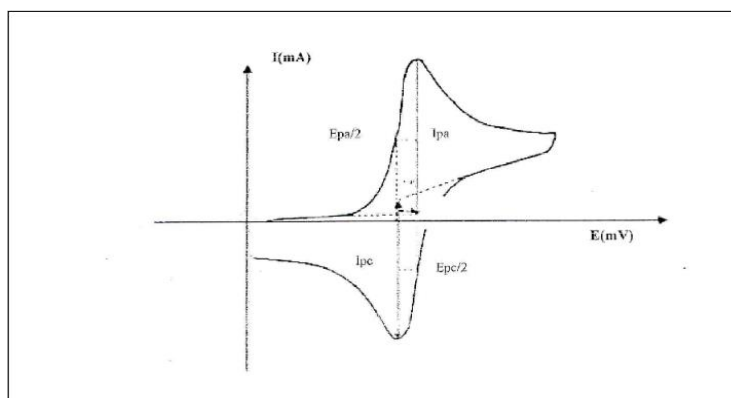


Fig (I-7) : L'allure générale de la courbe voltampérométrique.

Avec :

- I_{pa} , I_{pc} : courant de pic anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : potentiel de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

I.7.2. Voltamètre à vague carrée (SWV)

Cette technique utilise des impulsions rectangulaires de potentiel d'amplitude constante et de durée égale à la moitié de la période de la vague. La hauteur de l'impulsion de la vague ou amplitude est notée A . la hauteur du pas de potentiel qui correspond a la différence de hauteur entre deux impulsions consécutives s'écrit ΔE . Le courant est mesuré à la fin de l'impulsion (I_1) et avant l'impulsion suivante (I_2).

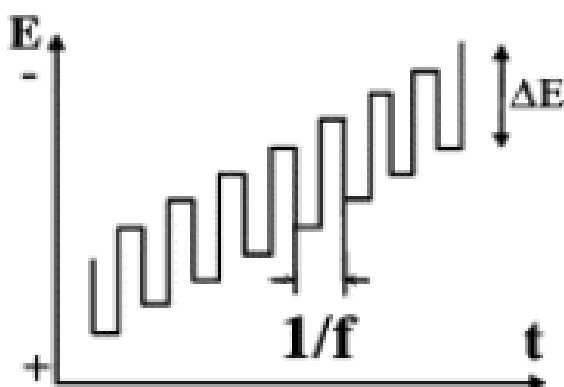


Fig (I-8) : Variation du potentiel au cours du temps lors d'une voltammétrie a vague carrée.

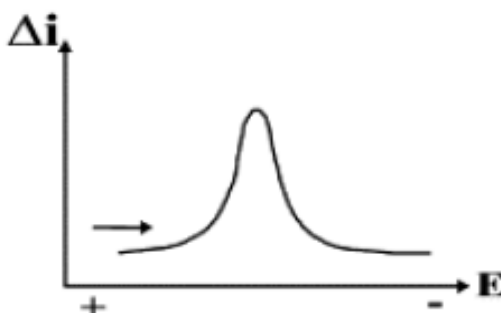


Fig (I-9) : Réponse en courant en fonction du potentiel lors d'une voltammétrie à vague carrée.

I.7.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique fiable et puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion, la caractérisation des couches minces, la cinétique d'électrode et les batteries. Cette méthode d'analyse a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation.

Dans la dernière décennie, l'EIS a pris une importance croissante dans les domaines des technologies liées aux biocapteurs. Cette popularité est due à son aptitude à fournir un bon nombre d'informations. Elle permet une meilleure et plus complète compréhension d'un système électrochimique que les autres techniques électrochimiques.

I.7.3.1. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global. En général, cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation du système électrochimique étudié. Ce système peut être considéré comme étant une « Boite noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (Fig I-10). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $y(\omega) = H(\omega) \cdot x(\omega)$ et $y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier $x(t)$ et $y(t)$. Avec ω est la pulsation.

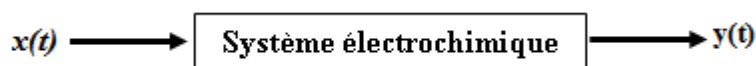


Fig (I-10) : Schéma d'une fonction de transfert.

I.7.3.2. Etude de l'impédance pour un système électrochimique

De façon générale, vis-à-vis d'une faible excitation sinusoïdale, une cellule électrochimique équivaut simplement à une impédance qui peut être représentée par un circuit électrique équivalent selon le type du système (système faradique ou système non faradique).

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire un système électrochimique ; ils sont illustrés sur la (FigI-11).

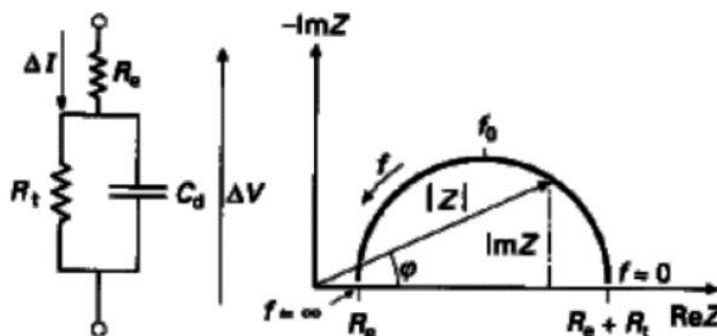


Fig (I-11) : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique.

$Z(\omega)$ est tracé sur la figure III.5 dans le plan complexe $(-Im Z, Re Z)$ avec la partie imaginaire négative portée au dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie.

Prenons comme exemple le circuit électrique équivalent le plus souvent utilisé pour les systèmes électrochimiques, le circuit de Randles [35].

Il se compose généralement de quatre éléments : une résistance représentant la résistance due à la chute ohmique, R_s , un condensateur représentant la capacité de double couche, C_{dl} , une résistance de transfert de charge, R_{ct} , et l'impédance de Warburg, Z_w , représentant le phénomène de diffusion des espèces redox. La forme générale du circuit équivalent est présentée sur la (Fig I-12).

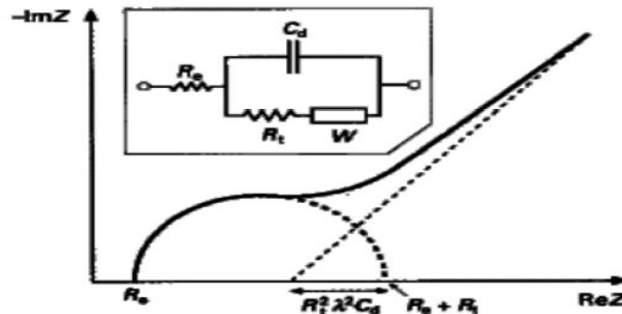


Fig (I-12) : Impédance du circuit de Randles.

Aux hautes fréquences : l'impédance de Warburg est négligeable, alors Z tend vers R_{ct} , par conséquent, le circuit équivalent est une combinaison parallèle de la résistance de transfert de charge R_{ct} et de la capacité de double couche C_{dl} en série avec la résistance correspondant à la chute ohmique R_s .

Aux basses fréquences : le système est commandé par des processus de diffusion, ce qui signifie que l'impédance de Warburg est prédominante.

I.7.3.3. Définition du CPE (constant phase élément)

Expérimentalement, le centre du demi-cercle est déplacé en-dessous de l'axe des réels. Le déplacement du centre du cercle est attribué aux hétérogénéités des électrodes solides, à la rugosité de la surface ou à sa porosité [36]. L'élément constante de phase, plus communément appelé CPE, a été introduit pour permettre la modélisation des courbes expérimentales. L'impédance associée à un CPE a pour expression mathématique :

$$Z(CPE) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad \text{Eq. I. 9}$$

$$\text{Avec } Q = C \omega_{max}^{1-n} \quad \text{Eq. I. 10}$$

Ce CPE est caractérisé par deux paramètres : Q une constante exprimée en $\Omega^{-1} \cdot m^{-2} \cdot s^n$ et l'exposant n qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. En fonction de la valeur de l'exposant, le CPE présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits équivalents. En effet, si n est proche de 0 le CPE représente une résistance, s'il est proche de 1, le comportement est celui d'une capacité, s'il est proche de -1, le comportement est celui d'une inductance et enfin pour $n = 0.5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg (Z_w).

CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSION

II.1. Produits chimiques et appareillages utilisés

II.1.1. Produits chimiques

Les produits que nous avons utilisés dans notre étude sont listés dans le **tableau II-1** :

Tableau II-1 : liste des produits utilisés dans la partie expérimentale.

Nom du produit	Formule brute	Fournisseur
Sodium phosphate Dibasicdihydrat	$\text{HNa}_2\text{O}_4\text{P} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%)	SIGMA
Sodium phosphate Monobasicmonohydrate	$\text{H}_2\text{NaO}_4\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98-102%)	SIGMA-ALDRICH
nanotubes de carbones multi- parois (MWCNT)	-	DropSens
Diméthylformamide (DMF)	$\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2$ (68%)	SIGMA
Sodium Nitrite Natriumnitrit	NaNO_2 (98%)	FULKA

II.1.2. Appareillage et montage électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques, la voltammétrie cyclique, Voltamétrie cyclique à vague carré et la chronopérométrie sont basées sur le montage expérimental de la (**Fig I-8, I-9**) ce dernier est composé d'un Potentiostat/Galvanostat (modèle PGZ402 de marque Radiometeranalytical) piloté par logiciel Volta master 4, et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes.



Fig (II-1) : photographie de la chaîne de mesures électrochimiques.

II.1.2.1. Cellule électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques sont réalisées dans une cellule électrochimique en bécher, de volume 50 ml, à trois électrodes : une électrode de travail (ET), une électrode de référence (ER) et une contre-électrode (CE). La géométrie de cette cellule permet une disposition bien déterminée des trois électrodes. Il est important en effet, afin d'assurer une densité de courant homogène à l'électrode de travail et de minimiser le phénomène de la chute ohmique, de maintenir aussi proche que possible l'électrode de travail et l'électrode de référence.



Fig (II-2) : Cellule électrochimique.

II.1.2.2. Les Electrodes

- **Electrode de référence (ER)** : les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode au calomel en solution aqueuse saturée en KCl (ECS ; $E = 0.242 \text{ V /ENH}$ à 25°C).
- **Electrode auxiliaire (CE)** : ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est une file de platine de d'une aire de 0.52 cm^2 . La file de platine est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.
- **Electrode de travail (ET)**: l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est un disque de platine d'une surface 0.0314 cm^2 , enrobée dans une résine époxy.

II.2. Préparation de l'état de surface des électrodes

Avant toute manipulation électrochimique, l'électrode de Pt est polie manuellement en utilisant du carbure de silicium ($1800\mu\text{m}$) sous filet d'eau, cette étape est suivie d'un rinçage avec l'eau distillée.

II.3. Préparation de l'électrode MWCNT/Pt

Une quantité de 1 mg de nanotubes de carbone multi paroi (MWCNT) a été dispersé dans 1 mL de solution N.N-diméthylformamide(DMF). Le DMF est un solvant polaire courant en chimie organique de formule $\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2$. La suspension ainsi obtenue est soumise aux ultrasons dans un bain, pendant 30 min, puis un volume de 5 μl de suspension a été déposé sur la surface de Pt et laissées précipiter à température 60 °C.

II.4. Préparation de la solution réelle

Pour évaluer l'applicabilité de la méthode de dosage du nitrite sur les électrodes MWCNT/Pt dans l'eau potable, une eau minérale (*Elgouléa*[®]) a été analysée (**tableau II-2**). Une solution d'essais de concentration 50.0 μM en nitrite a été préparée en diluant un volume bien définis de la solution concentrée du nitrite (10mM) avec l'eau minérale contenant 0.1 M de KCl comme électrolyte support.

Tableau II-2 : Compositions chimiques de l'eau minérale analysée (*Elgouléa*[®]).

Elément chimique	Concentration (mg/l)
Ca^{++}	24
Mg^{++}	07
Na^+	28
K^+	4.6
SO_4^{2-}	36
Cl^-	20
NO_3^-	2.4
NO_2^-	Traces
R.S à 180°C	180

II.5. Etude de comportement électrochimique du nitrite NO_2^-

II.5.1. Activité électrocatalytique de MWCNT/Pt vis-à-vis de l'oxydation du nitrite

La (**Fig II-3**) représente les voltammogrammes cycliques de Pt (**Fig II-3-A**) et l'électrode modifiée MWCNT/Pt (**Fig II-3-B**) dans 0.1 M PBS (pH 7.0) en absence et en présence du NO_2^- (1.0 mM) enregistrée à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} .

Sur l'électrode de Pt, une vague anodique correspondant à l'oxydation du nitrite est observée à potentiel de 0.78 V et une réponse de courant égale à 28.63 μA . Aucun signal n'est observé lors du balayage retour, confirmant que le système est irréversible.

En revanche, sur l'électrode modifiée (**Fig II-3-B**), Le pic anodique est observé vers 0.72 V, soit un déplacement de 0.06 V vers les potentiels cathodiques par rapport à l'électrode non modifiée. Le pic de courant anodique de PCT est environ 1.5 fois plus important (36.1 μ A). L'importante réduction des surtensions d'oxydation du NO₂⁻ ainsi que l'augmentation de la réponse anodique résultant d'un mécanisme catalytique impliquant le film MWCNT. Pour bien mettre en évidence le régime d'oxydation de NO₂⁻, nous avons étudié l'évolution des pics avec la vitesse de variation du potentiel.

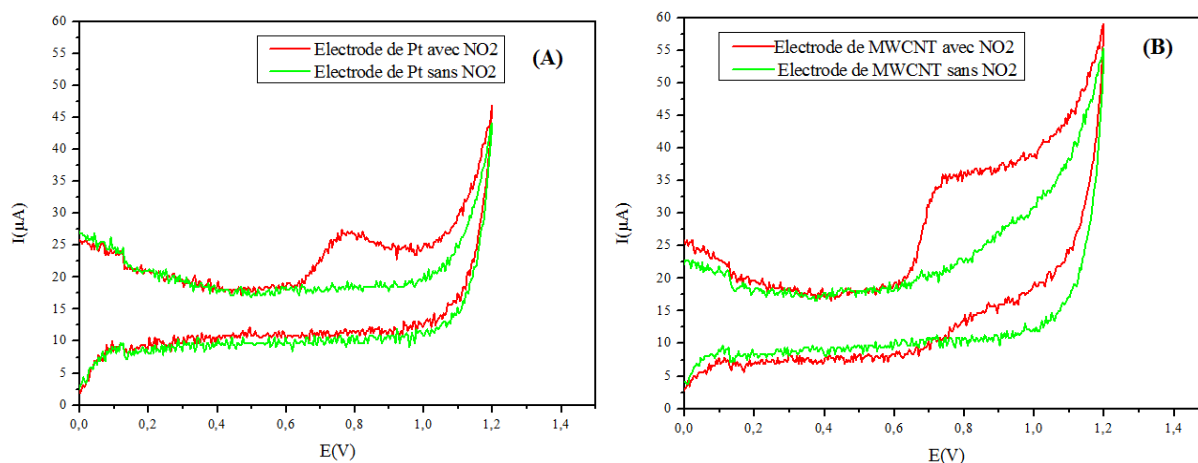


Fig (II-3) : la Voltamétrie cyclique de l'électrode (A) Pt et (B) MWCNT/Pt dans PBS (0.1 M ; pH 7.02) en présence et en absence de nitrite (1mM).

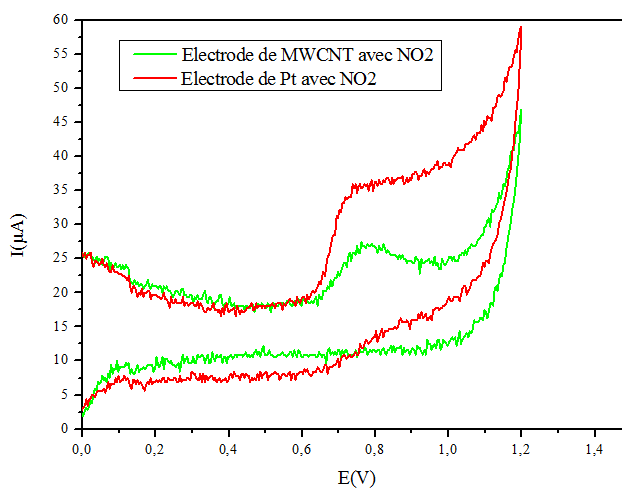


Fig (II-4) : la Voltammétrie cyclique de l'électrode Pt et de MWCNT dans PBS (0.1 M ; pH 7.02) en présence de nitrite (1 mM).

II.6. Effet de la vitesse de balayage

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur l'oxydation des ions NO_2^- sur l'électrode MWCNT/Pt, nous avons réalisé une étude par voltammétrie cyclique à différentes vitesses de balayage, à savoir : 10, 20, 30, 40..... et 300 mV s^{-1} ; les courbes obtenues sont présentées dans la figure (II-5).

L'ensemble des courbes illustrées dans la figure (II-5) est caractérisé par des pics d'oxydation du nitrite. On constate aussi que l'oxydation de NO_2^- est caractéristique d'un système rapide car les pics potentiels ne varient pas avec la vitesse de balayage.

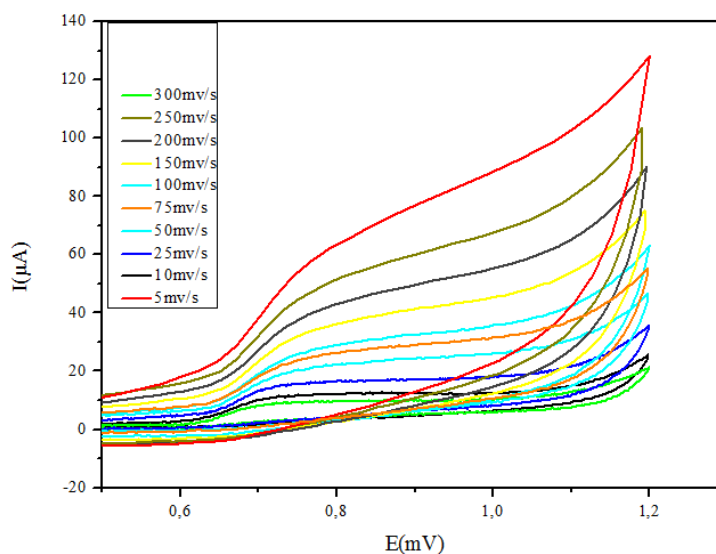


Fig (II-5) : voltammogrammes de MWCNT à différentes vitesses de balayage ($v= 5\text{-}300 \text{ mVs}^{-1}$) dans PBS (0.1M ; pH 7.02) en présence de nitrite (1 mM).

L'analyse des courants des pics anodiques en fonction de la vitesse de balayage (**figure II-6-A**) et de la racine carrée de la vitesse de balayage (**figure II-6-B**), montre clairement que l'intensité des pics d'oxydation augmente linéairement avec la vitesse de balayage. Ces résultats indiquent que le processus de transfert d'électron sur l'électrode MWCNT/Pt est contrôlé par un phénomène d'adsorption et non de diffusion.

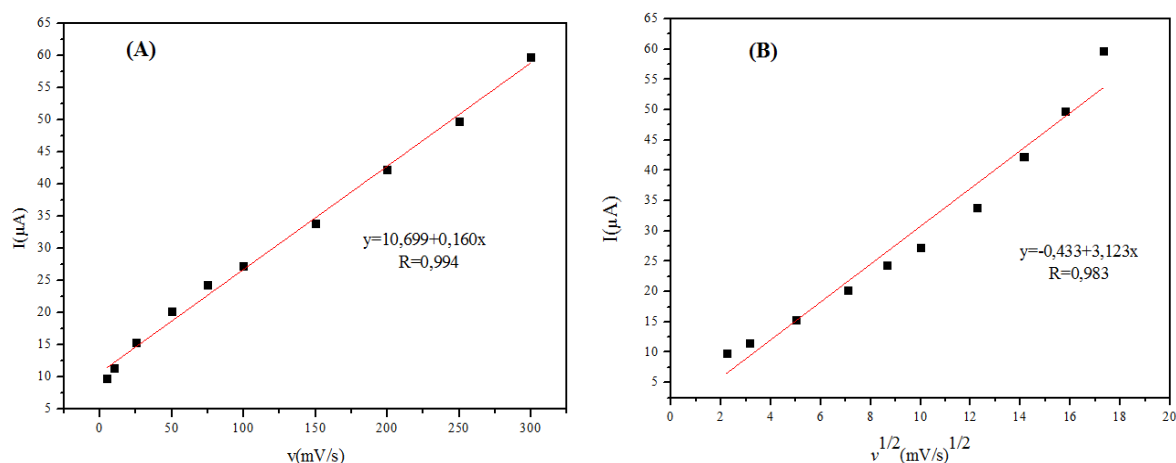
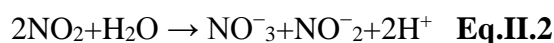
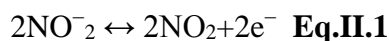


Fig (II-6) :(A) Variation de I en fonction de la vitesse de balayage. (B) Variation de I en fonction de la racine carrée de vitesse de balayage.

II.6.1. Mécanisme d'oxydation du nitrite à l'interface de l'électrode modifiée

D'après la littérature [37, 38] l'oxydation de nitrite s'effectue en deux étapes : La première étape le nitrite s'oxyde en NO_2 . Dans la deuxième étape les NO_2 s'oxydent au fur et à mesure pour donner les NO_3^- et NO_2^- .

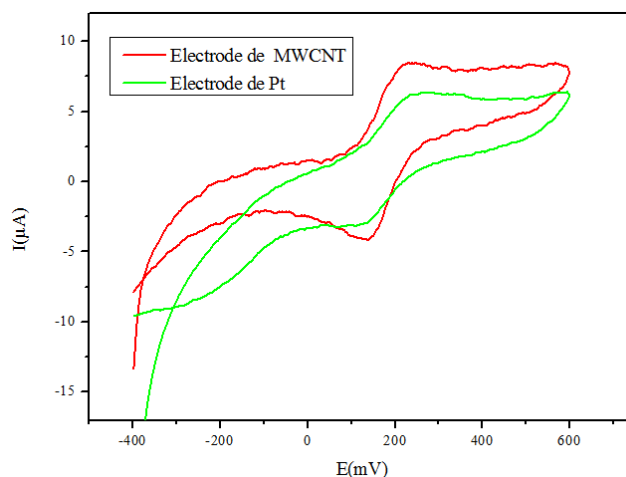


II.6.2. Caractérisation de l'électrode modifiée par la voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique d'une espèce électro-active comme $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est un excellent outil pour évaluer la cinétique électronique de l'interface d'une électrode.

Quand la surface d'une électrode est modifiée par l'addition des couches catalytiques, on peut examiner les changements du comportement de l'électrode à l'interface métal/électrolyte en utilisant le ferrocyanure comme espèce électro-active et observer la cinétique de transfert électronique qui sera par conséquent perturbée.

La figure (II-7) présente le courbe I (E) d'une électrode de platine avec une électrode modifiée par une couche de MWCNT. Les mesures ont été effectués en présence de couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, avec une vitesse de balayage de 50 mV/s .



Fig(II-7) : Voltammogrammes de l'électrode Pt et MWCNT/Pt. Mesures effectuées dans 1.0mM de $K_3 [Fe(CN)_6] / K_4[Fe(CN)_6]$ dans le KCl (0.1 M) entre -0.4 et 0.6 V, avec une vitesse de balayage 50 mV/s .

Le voltammogramme correspondant au platine (électrode nue) montre un faible signal où le potentiel d'oxydation est dans la gamme de 250 mV et celui de la réduction à 150mV. La présence d'une couche de MWCNT entraîne une augmentation du courant correspondant aux pics d'oxydoréduction. En effet, cette couche favorise le transfert d'électron à l'interface de l'électrode du platine, donc elle augmente la conductivité du système d'où l'augmentation de la densité de transfert de charge. En plus, la présence de MWCNT permet d'augmenter la surface spécifique de l'électrode.

II.6.3. Facteur de rugosité de l'électrode MWCNT/Pt

La rugosité de la surface obtenue pour les électrodes Pt et MWCNT/Pt est présentée au tableau (II-3). Le facteur de rugosité (F_R) est calculé en divisant la valeur de la surface réelle obtenue des mesures voltammétriques (Fig II-7) par la surface géométrique (0.0314 cm^2).

Les valeurs de surface réelle, montrées dans le tableau (II-3), ont été estimées en utilisant l'équation suivante (Randles – Sevcik [35]):

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C_0 \quad \text{Eq.II.3}$$

Avec, I_p le courant de pic anodique, ν la vitesse de balayage (50 mV/s), n nombre d'électrons échangés ($n=1$), C_0 la concentration de $K_4Fe(CN)_6$ (1.0 mM), et D le coefficient de diffusion ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$) et A la surface active.

Tableau II-3 : La rugosité de la surface obtenue pour les électrodes Pt et MWCNT/Pt.

Electrode de travail	Surface réelle (cm ²)	F _R
Pt	0.0376	1.19
MWCNT	0.0401	1.27

Les résultats du tableau montrent que le changement du facteur de rugosité F_R est en accord avec la variation de l'activité électrocatalytique du système MWCNT/Pt étudié par voltammétrie cyclique. Ainsi, plus la rugosité augmente plus l'électrode est performante à cause d'une surface active plus élevée.

II.6.4. Caractérisation de l'électrode modifiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Dans le but d'étudier l'activité des électrodes modifiées, la spectroscopie d'impédance a été utilisée. Cette technique permet l'évaluation de l'activité électrocatalytique de l'électrode en termes de cinétique du transfert électronique se produisant à l'interface de MWCNT/Pt.

La figure (II-8), présente les diagrammes EIS enregistrés dans les plans de Nyquist de l'électrode Pt (Fig II-8-A) et MWCNT/Pt (Fig II-8-B) dans 1.0 mM de K₃Fe(CN)₆/ K₄Fe(CN)₆ dans le KCl (0.1 M).

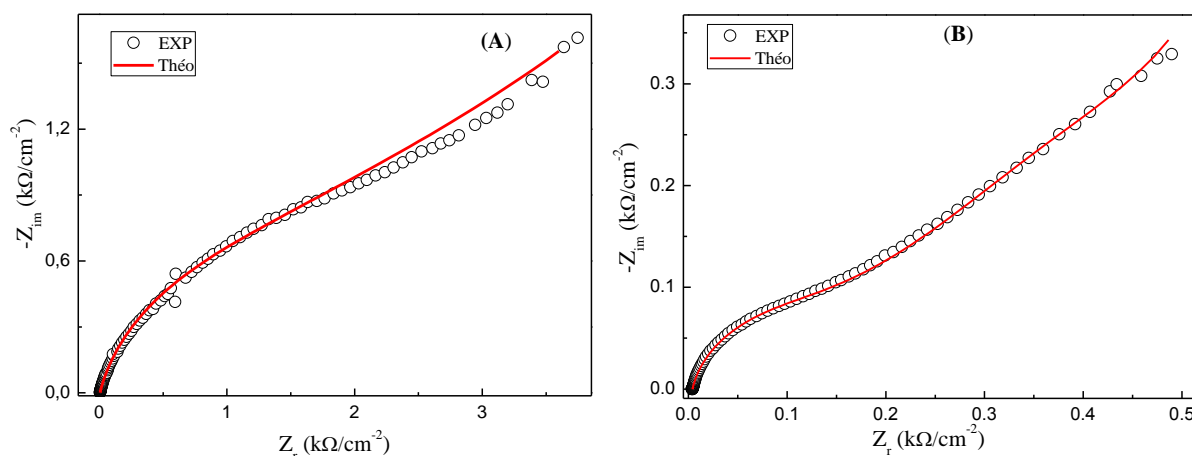


Fig (II-8) : Diagrammes Nyquist de Pt (A) et MWCNT/Pt (B) ; dans une solution de KCl (0.1 M) en présence de K₃Fe(CN)₆/ K₄Fe(CN)₆ (1.0mM).

Ces graphes sont constitués d'une boucle capacitive sous forme de demi-cercle dans la région de haute fréquence et une droite dans la partie basse fréquence. Ce type de diagramme indique généralement que deux phénomènes se produisent durant le processus électrochimique. Le premier se manifeste par l'apparition de la boucle capacitive qui traduit la présence du phénomène de transfert de charge et sa localisation dans les hautes fréquences. Ce phénomène

est attribué au transfert de charge lors de l'oxydation des espèces électro-actives à l'interface de l'électrode. Tandis que le deuxième phénomène révélé par l'apparition de la droite dans la zone de basses fréquences représente le processus de diffusion des espèces électro-actives vers la surface de l'électrode (Warburg diffusion) et qui est considéré comme un processus lent.

Le circuit électrique équivalent choisi pour représenter tous les processus impliqués dans la réponse électrique de l'interface est donné sur la figure (II-9).

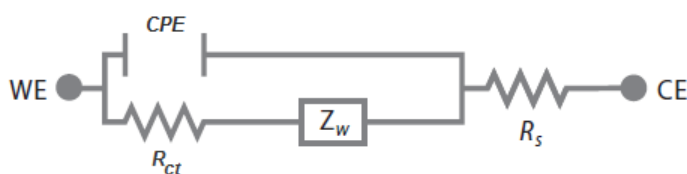


Fig (II-9) : Circuit électrique utilisé pour modéliser les données d'impédance pour le platine, et MWCNT/Pt.

Ce circuit, qui rend compte des phénomènes électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte, est composé d'une résistance R_s (résistance de l'électrolyte), en série avec un bloc composé d'une résistance R_{ct} (résistance de transfert de charge) en parallèle avec un élément de phase constante CPE et une impédance de Warburg (Z_w). Dans notre cas, les spectres Nyquist Z sont ajustés par le logiciel Zview. Les résultats des simulations sont reportés dans la Figure (II-8) (courbe en rouge) qui montrent une très bonne correspondance avec les données expérimentales. Les paramètres obtenus par le fitting des données expérimentales en utilisant le circuit proposé sont reportés dans le tableau (II-4).

Tableau II-4 : Paramètres électrochimiques calculées à partir de mesures de SIE sur Pt et MWCNT/Pt dans $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, en utilisant le circuit équivalent présenté dans la Figure (II-8).

Electrode	R_{el} ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	$CPE \times 10^{-3} (\Omega \cdot 1 cm^{-2} s^n)$	n	W ($\Omega.cm^2$)
Pt	5.335	1583.0	0.072	0.72	10661
MWCNT/Pt	4.194	132.2	0.458	0.86	1294

Les résultats du tableau (II-4) montrent que la résistance de transfert de charge et l'impédance de Warburg apparaît comme des valeurs variables importantes lors de l'interaction d'électrode/analyte.

En effet, sur platine nue, la valeur de R_{ct} obtenus est beaucoup plus élevée, indiquant une cinétique de transfert de charge des espèces électro-actives très lente. Sur MWCNT/Pt, R_{ct} diminue considérablement indiquant que la cinétique de transfert de charge est plus rapide.

En fin, en ce qui concerne l'impédance de Warburg, qui est due au transfert de masse de l'espèce redox sur l'électrode ; Les valeurs reportées dans le tableau (II-5), révèlent que l'électrode modifiée MWCNT/Pt présente la plus faible impédance de Warburg. Ce qui peut être attribué à une augmentation du mouvement ionique à l'interface MWCNT/Pt-électrolyte.

Par ailleurs, les valeurs de R_{ct} ont été utilisées pour déterminer les courants d'échanges (i_0) associée au processus de transfert de charge (Eq. II-6).

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad \text{Eq.II.4}$$

Où R est la constante des gaz parfait, T la température, n le nombre d'électrons transférés, F la constante de Faraday et i_0 la densité de courant d'échange.

Tableau II-5 : Valeurs du courant d'échange déterminées lors du processus rédox sur Pt et MWCNT/Pt.

Electrodes	0.1 mM de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$	
	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	i_0 ($\mu\text{A cm}^{-2}$)
Pt	1583.0	16.21
MWCNT/Pt	132.2	194.40

A la lumière des résultats du tableau (II-5) on remarque que les densités de courant d'échange sur MWCNT/Pt, est plus grands par rapport à celles observées sur l'électrode de platine. En effet, l'augmentation de courant d'échange correspond à la diminution de la résistance faradique, c'est-à-dire la résistance associée au processus de transfert de charge. Cela conduit généralement à une meilleure performance électrocatalytique du MWCNT/Pt vis à vis de l'oxydation de nitrite.

II.7. Utilisation de méthodes électrochimiques impulsionsnelles

II.7.1. Voltammétrie à vague carré (SWV)

Dans les milieux réels, les ions de nitrite peuvent exister à des teneurs très faibles qui ne peuvent pas être atteintes par des méthodes voltammétriques à balayage linéaire des potentiels. Pour satisfaire les exigences de mesure, une méthode électrochimiques impulsionsnelles est utilisée, connues pour abaisser les limites de détection et améliorer la sensibilité des mesures. La voltammétrie à signaux carrés (notée SWV pour Square Wave Voltammetry), plus sensible que la voltammétrie cyclique. La SWV a pour autre avantage de pouvoir utiliser des vitesses de

balayage des potentiels supérieures à $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ et de tracer ainsi des voltammogrammes en moins d'une seconde.

La figure (II-10) montre les voltammogrammes à vague carrée de Pt et MWCNT/Pt obtenus dans des solutions tamponnées de pH 7.0 contenant 1.0 mM du nitrite. L'espèce étudiée à l'électrode MWCNT/Pt, montre un pic à 0.7 avec une réponse de courant deux fois plus importante ($I_p = 2.0688 \mu\text{A}$) que celle enregistrée sur l'électrode non modifiée ($I_p = 1.0563 \mu\text{A}$). Ces valeurs sont plus importantes que celles récupérées en voltammétrie cyclique, et la SWV est choisie comme méthode électrochimique de détection pour la suite de l'étude.

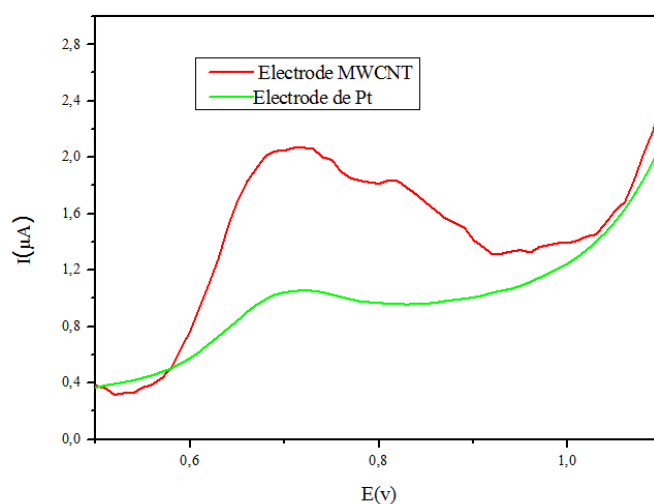


Fig (II-10) : Voltammétrie à vague carrée (SWV) de Pt et MWCNT en présence de nitrite (1.0 mM).

II.7.2. Optimisation des paramètres de SWV

a) Effet de l'amplitude

Le premier paramètre étudié est l'effet de l'amplitude sur la sensibilité de la méthode proposée. Les résultats obtenus (Fig II-11) montrent que l'augmentation de l'amplitude diminue la sensibilité. L'intensité du pic du nitrite atteint une valeur maximale quand l'amplitude est de 5 mV. Cette valeur a donc été choisie comme une valeur optimale pour la suite de nos travaux.

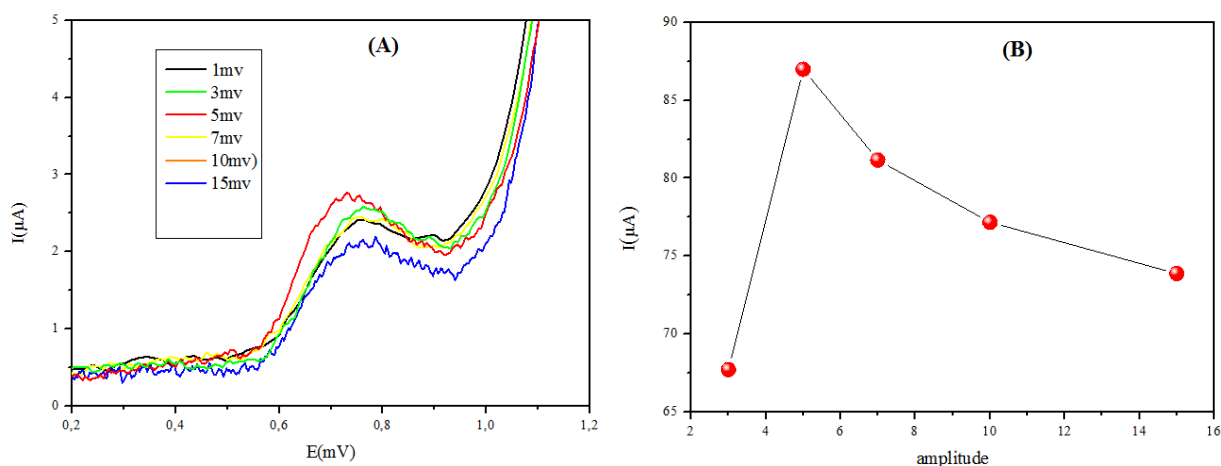


Fig (II-11) : (A) voltammogrammes à vague carrée de MWCNT/Pt en présence du nitrite (1 M) à différentes amplitude de pulsion (B) la variation de l'intensité du courant en fonction de l'amplitude.

b) Effet de l'impulsion de potentiel

L'influence de l'impulsion de potentiel sur la réponse du capteur est montrée à la figure (II-12). L'intensité du courant augmente quand l'impulsion de potentiel croît de 25 à 50 mV. L'impulsion de potentiel 50 mV est la valeur maximale fournie par l'appareil électrochimique. C'est pour quoi toutes les mesures ont été réalisées à 50 mV.

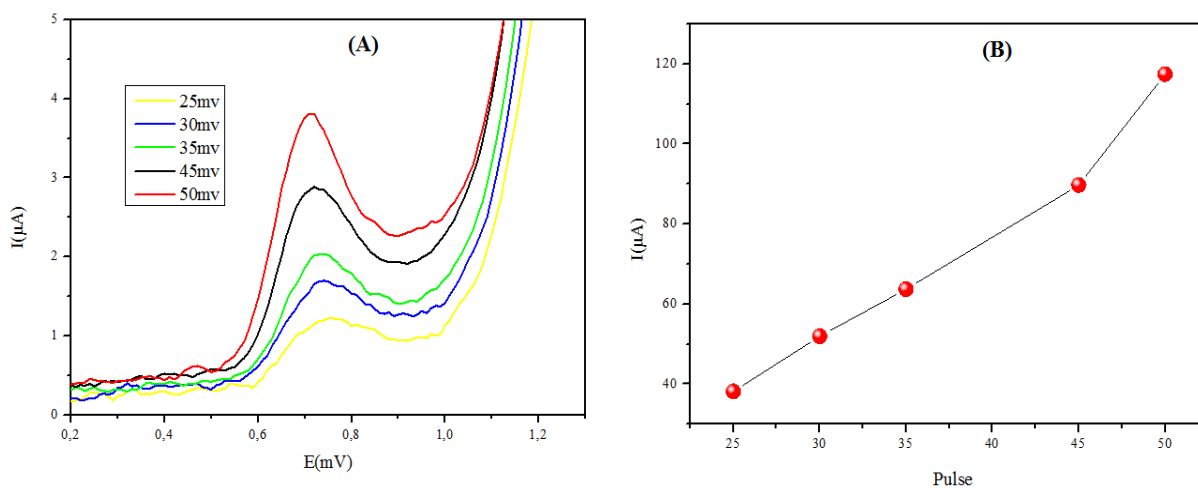


Fig (II-12) : (A) voltammogrammes à vague carrée de MWCNT/Pt en présence du nitrite (1 M) à différentes impulsion de potentiel (B) la variation de l'intensité du courant (μA) en fonction de l'impulsion de potentiel.

c) Effet de la fréquence

En ce qui concerne la fréquence de SWV, la valeur est fixée par défaut à 0.5 Hz.

II.7.3. Effet d'accumulation

a- Effet de potentiel d'accumulation

Le potentiel d'accumulation est un paramètre important pour les techniques d'analyse, et possède une influence non négligeable sur la sensibilité de la détermination de nitrite. L'effet du potentiel d'accumulation sur l'intensité pic du nitrite a été examiné dans la gamme de potentiel qui varie entre 400 et -400 mV.

Comme le montre la Figure (II.13), le courant augmente avec le potentiel de 400 à -400 mV. Il n'est pas souhaitable de travailler à des potentiels plus cathodiques du fait d'une diminution probable de la sensibilité de la détection par l'adsorption d'hydrogène sur la surface de l'électrode. Nous nous placerons à -400 mV afin d'obtenir une réponse sensible et reproductible. Les résultats obtenus montrent qu'il y a une augmentation de l'intensité du pic quand le potentiel est balayé depuis des potentiels les plus négatifs ($E_{acc} < E_p$). Le courant atteint le maximum à -400 mV. Ce dernier a été choisi comme potentiel d'accumulation dans la suite du travail.

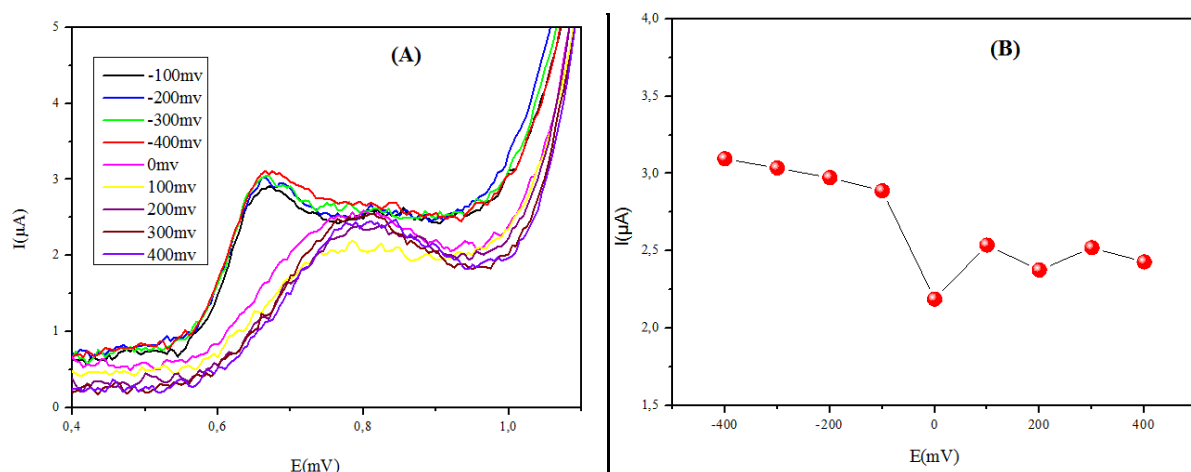
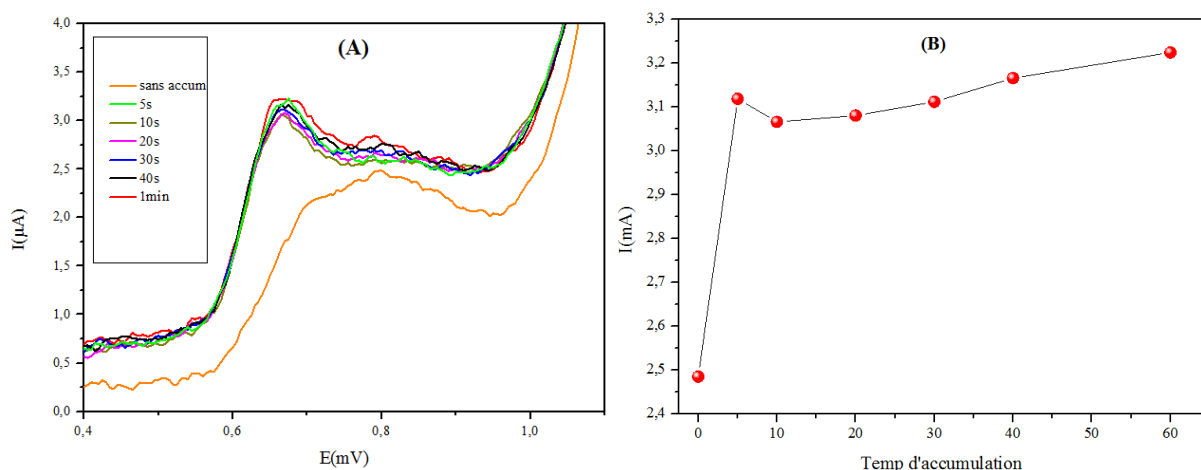


Fig (II-13) : courbe (A) et (B) représente la variation de l'intensité du courant (μA) en fonction de potentielle.

b- Effet du temps d'accumulation

Le temps d'accumulation est évidemment un paramètre clé en analyse voltampérométrique après préconcentration à l'électrode modifiée. La figure (II-14) présente l'influence du temps d'accumulation sur l'aire du pic de courant de détection de NO_2^- (1.0 mM) dans une gamme comprise entre 0 s et 60 s.



Fig(II-14) : courbe (A) représente la variation de l'intensité du courant (μA) en fonction de potentiel et (B) représente la variation de l'intensité du courant (μA) en fonction de temps d'accumulation.

Nous observons, une augmentation de l'intensité du pic en fonction de l'augmentation du temps de dépôt, indiquant une augmentation de la concentration des ions à la surface de l'électrode. Une augmentation de l'intensité du pic, qui progresse jusqu'à 20 s et devient quasi constante par la suite, s'explique par la saturation partielle de la surface de l'électrode. Le temps d'accumulation de 20 s a été fixé pour la suite de notre étude.

II.7.4. Dosage individuel de nitrite

Une fois les paramètres de SWV optimisés, les performances analytiques (sélectivité, sensibilité, domaine de linéarité et seuil de détection) peuvent être déterminées. Les expériences sont réalisées dans une solution de tampon phosphate (0.1 M, pH 7.0) avant d'éprouver le capteur en milieu réel (eau minérale). La figure (II-15) regroupe les voltammogrammes vague carrée de Pt (**Fig II-15- A**) et MWCNT (**Fig II-15- B**) obtenus à différentes concentrations de NO_2^- .

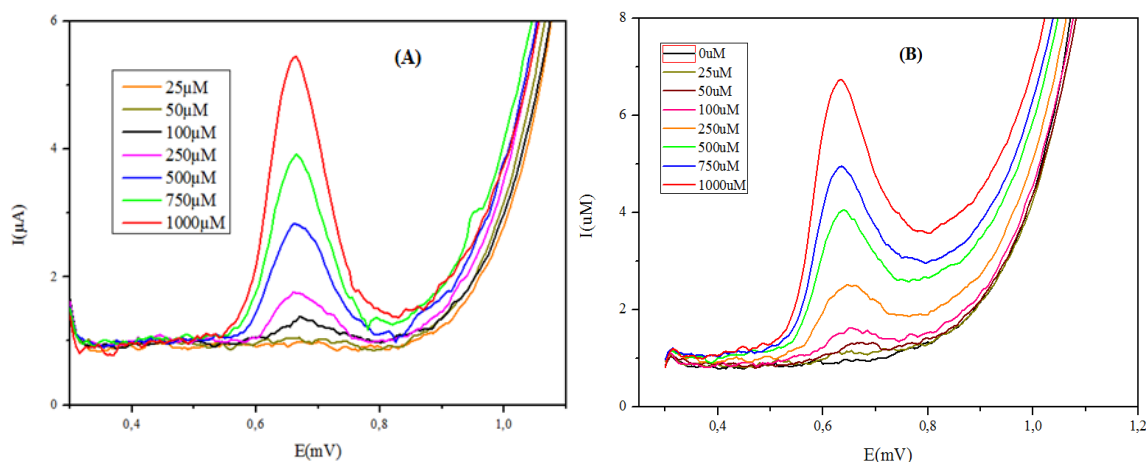


Fig (II-15) :(A) la voltammogrammes à vague carrée de Pt. (B) la voltammogrammes à vague carrée de MWCNT.

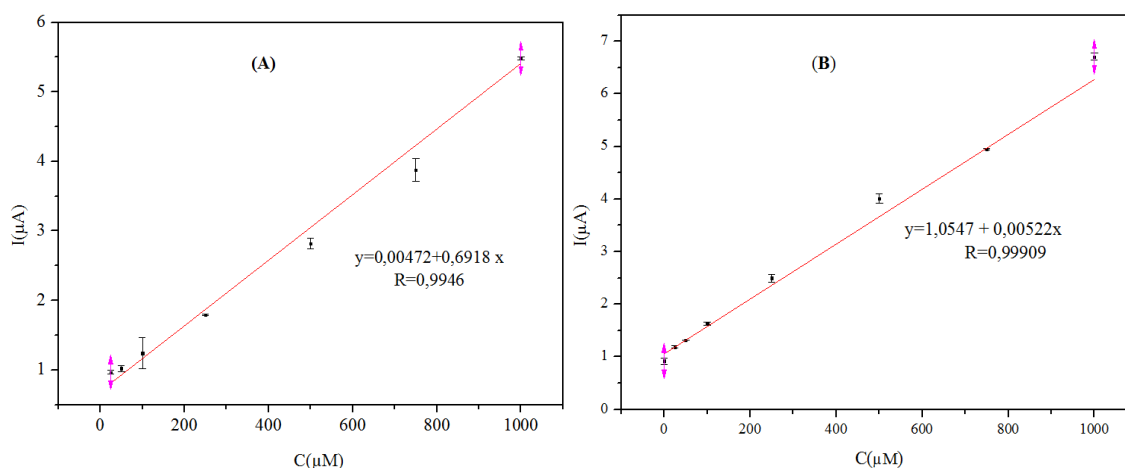


Fig (II-16) :(A) courbe d'étalonnages obtenus sur Pt. (B) courbes d'étalonnage obtenue sur MWCNT.

Les figures (II-16 (A), II-16 (B)) représentent les courbes d'étalonnages de nitrite sur l'électrode de Pt et MWCNT. Ces courbes montrent un domaine de linéarité avec des coefficients de corrélation de 0.994 et 0.999, respectivement. Les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) des électrodes MWCNT/Pt et Pt ont été calculées avec la méthode des droites d'étalonnage (Eq. I.3 et Eq. I.4). Elles sont respectivement égales à 3.27 μM et 10.90 μM pour l'électrode modifiée MWCNT/Pt. Les LOD et LOQ calculées à partir de la droite d'étalonnage de platine sont respectivement égales à 10,42 μM et 34,59 μM . Ces résultats indiquent que l'électrode MWCNT/Pt est plus sensible au nitrite que l'électrode non modifiée.

Le Tableau (II-6) donne les caractéristiques de quelques capteurs utilisables pour la détection de nitrite.

Tableau II-6 : Comparaison des performances analytiques de capteur MWCNT/Pt avec d'autres capteurs décrits dans la littérature pour la détection de NO_2^- . LOD et LOQ calculés par la méthode de la droite d'étalonnage (Fig II-16).

Electrode	LOD μM	LOQ μM	Linéarité μM	Sensibilité μAmM	Référence	Année
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{CPE}^h$	26.3	87.66	50-1000	-	[39]	2006
Catalase/MWCNT/GCE	1.35	4.5	5-10000	7	[40]	2007
Hb/Ag/TiO ₂ /GCE	34	113.33	200-6000	5.84	[41]	2006
Ag-PAMAM/GCE	0.40	1.33	4-1440	265	[42]	2010
MWCNT/Pt	3.27	10.90	25-1000	0.52	Ce travail	2019

Même si les performances analytiques de MWCNT/Pt est moins bonnes que celles des électrodes Catalase/MWCNT/GCE et Ag-PAMAM/GCE, ce capteur restent malgré tout intéressants par rapport aux autres capteurs présentés ici ; leurs caractéristiques sont compatibles avec les exigences de l'Organisation Mondiale de la Santé pour des capteurs de nitrite dans les eaux de consommation (LOD maximale de $65\mu\text{M}$ (3 mg.L^{-1}) [43].

II.8. Effet de l'interférence

L'évaluation de l'applicabilité de la méthode à une matrice complexe et l'identification des éventuels problèmes dus à la présence d'espèces interférentes ont été ensuite réalisées. L'effet d'interférence métalliques et organiques sur la concentration du nitrite ($50\mu\text{M}$) a ainsi été étudié par addition de quelques éléments comme le K^+ , Na^+ , Cl^- , Zn^{2+} , Ba^{2+} , glucose, acide ascorbique, en utilisant les conditions optimisées (Fig II-17). Comme le montre le tableau (II-7), le signal du nitrite est peu perturbé par la présence de fortes quantités de ces éléments ajoutés dans la solution de préconcentration. En effet, pour un rapport ($C_{\text{NO}_2^-} : C_{\text{interf}}$) égal à 1:40, la variation de la réponse de courant du nitrite est inférieur à $\pm 10\%$.

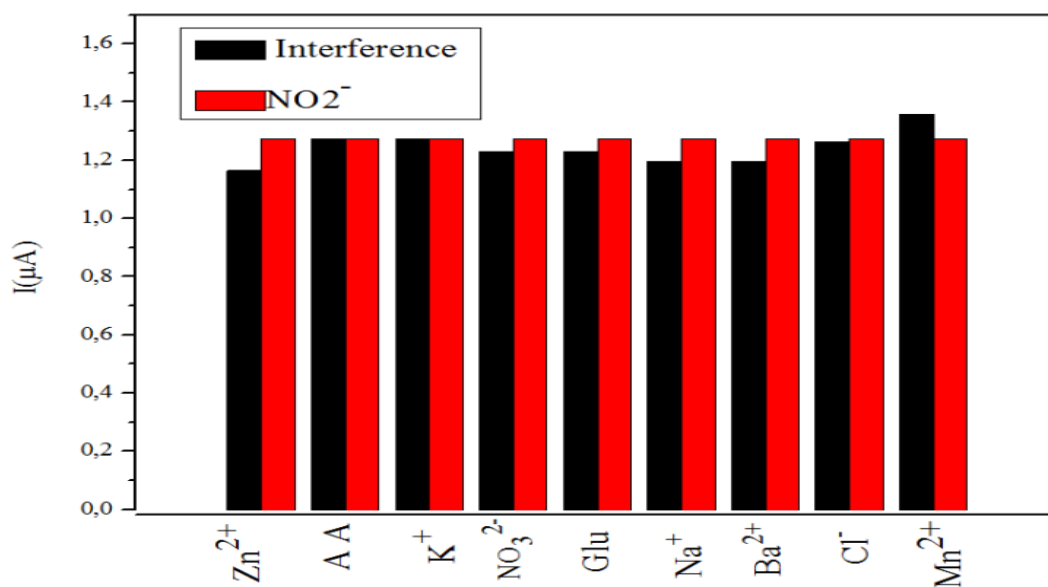


Fig (II-17) : Etude L'interférence métallique et organique sur la concentration du nitrite contenant $50\mu\text{M}$ par addition de quelques éléments comme le K^+ , Na^+ , Cl^- , Zn^{2+} , Ba^{2+} , glucose, acide ascorbique. Dans une solution de PBS 20 ml.

Tableau II-7 : la variation de la réponse de courant du nitrite calcule du Bias.

Les éléments	Bias %
Zn ⁺⁺	8.483
Acide ascorbique	0
K ⁺	0
Glucose	3.456
Na ⁺	3.456
Ba ⁺⁺	5.970
Cl ⁻	0.706
Mn ⁺⁺	6.677

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la sélectivité est très bonne et qu'il n'y a pas beaucoup de changement au niveau de l'intensité du courant de pic de nitrite.

II.9. Application (détection du nitrite dans l'eau minérale)

Pour la vérification de l'applicabilité de l'électrode MWCNT/Pt, nous avons procédé à son application pour la détection de nitrite dans l'eau minérale (*Elgouléa*®).

On ajoute 50 µM de nitrite dans l'eau minérale et nous mesurons la concentration du nitrite à partir de trois essais. Le tableau suivant regroupe les valeurs de coefficient de variation (CV%) et la teneur en nitrite calculées à partir de trois mesures de concentration. La détermination de la concentration se fait en utilisant les équations de la droite d'étalonnage de l'électrode MWCNT/Pt (**Fig II-16 (B)**)

Tableau II-8 : répétabilité de la mesure de sensibilité évalué à partir de trois essais.

Echantillons	Conc. Préparé µM	Conc. détecté µM	Moy ±σ	Teneur (%)	CV (%)
Eau minéral (Elgouléa)	50 µM	49.16 53.48 52.65	52.09±3.14	104.18	5.64

En se référant au tableau, on note que le CV de la répétabilité est 5.64 et que la teneur en principe actif se situe entre 95% et 105% on peut donc conclure que l'exactitude de la méthode de la détection de nitrite dans l'eau minérale est satisfaisante.

Conclusion générale

Parmi les nombreuses méthodes physico-chimiques à la disposition de l'analyste, la méthode électrochimique occupe une place particulière car ses applications peuvent être extrêmement variées, soit dans le domaine de l'analyse minérale ou dans celui de l'analyse organique. Les techniques voltammétriques impulsionnelles sont, de ce fait, particulièrement adaptées à la détermination quantitative de traces.

Le travail présenté dans ce mémoire a montré une fois de plus les potentialités des interfaces modifiées pour garantir une mesure électrochimique sensible, sélective et peu coûteuse. La modification de surfaces de platine par les nanotubes de carbone induit de fortes variations de l'activité électrocatalytique de l'électrode vis-à-vis de la réaction d'électrooxydation du nitrite.

Nos résultats expérimentaux ont également montré que la pré-concentration anodique à l'électrode de MWCNT/Pt suivie par voltammétrie à vague carrée est suffisamment sensible pour le dosage du nitrite dans l'eau. La voltammétrie à vague carrée présente également l'avantage d'être peu onéreuse comparée à d'autres méthodes d'analyses telles que l'ICP-MS.

L'utilisation de la voltammétrie à signaux carrés comme méthode de détection électrochimique a permis d'atteindre une sensibilité et un seuil limite de détection parmi les meilleurs rencontrés dans la bibliographie.

Par ailleurs, ces résultats ont permis de valider les techniques d'analyse utilisées sur l'eau minérale. Il reste donc à les appliquer de manière générale à d'autres échantillons naturels, afin d'y déterminer la concentration du nitrite.

Selon les normes européennes, la teneur en nitrite dans l'échantillon étudié est comprise entre 95% et 105%, et le CV des 3 essais est $\approx 5\%$, par conséquent la méthode peut être appliquée facilement à la détection électrochimique du nitrite dans l'eau potable.

En perspective, il serait intéressant de pouvoir comparer et/ou compléter les résultats obtenus par ces techniques avec ceux d'autres types de techniques analytiques. Il serait également intéressant d'étudier et d'élaborer de nouvelles électrodes et de les caractériser dans le but d'obtenir une meilleure sélectivité et une plus grande sensibilité vis-à-vis de nitrite, en particulier à l'état d'ultra-traces.

Les références

- [1] A. Aydin, O. Ecran, S. Tascioglu, J. Talanta, 66 (2005) 1181.
- [2] A. Kapoor, T. Viraraghavan, J. Environmental Engineering-ASCE, 123 (1997)371.
- [3] J.Castillo, et al, Sens. Actuators B., 102(2004)179.
- [4] M. L. Tercier, J. Buffle, F. Graziottin, Electroanal., 10(1998)355.
- [5] P.L. Brossier et al, Immuno-analyse & Biologie spécialisée. 19 (2004) 121.
- [6] M. Zaabal et al , Electroanalysis (2018) in press DOI: 10.1002/elan.201800658
- [7] M. Doulache, B. Saidat, and M. Trari, , J. Anal. Chem., 72 (2017) 333.
- [8] A. Benvidi et al, Electrochim. Acta.56 (2011) 2045.
- [9] B.L.Z.Correc, C.Montella, J.P. Diard, équilibre chimiques et électrochimiques en solution aqueuse, (2004).
- [10] A. T. Mai, Développement des biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse, 194 (2004) 18.
- [11] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, M. V. B. Zanoni, J. Braz. Chem. Soc. 14 (2003) 159.
- [12] M. Debliquy, Capteurs Chimiques. Techniques de l'Ingénieur, (2010) 420.
- [13] J. Janata, Conductometric Sensors, in Principles of Chemical Sensors.,(2009) 5446.
- [14] F. Bedioui, Voltampérométrie sur électrodes solide. Techniques de l'Ingénieur,(1999) 2125.
- [15] E. Mullins. The Royal Society of Chemistry, U.K Cambridge (2003).
- [16]S. A. Ozkan, Electroanalytical Methods in Pharmaceutical Analysis and Their Validation, HNB Pub, New York, (2011) 309.
- [17] E. Ezan, J. M Grognet. Immuno.Anal.Biol.Spéc., 9(1994)153.
- [18] M.M.W.B. Hendriks, H.J. Boer, A.K. Smilde, Data handling in science and technology, 19 (1996) 1.
- [19] C. Burgess. Valid Analytical Methods and Procedures. The Royal Society of chemistry (2000).
- [20] J. Ermer, J.H.McB. Miller. Method validation in pharmaceutical analysis: A guide to best practice. Wiley-VCH. (2005).
- [21] Guideline International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for human use.Validation analytique; Pharmeuropa Guide technique, (1996) 29.
- [22] R. A. Durst et al, Pure Appl. Chem. 69(1997) 1317.
- [23] R F. Lane, A. T. Hubbard, J. Phys. Chem. 77(1973) 1401.
- [24]. T. Durkop, S.A. Getty, E. Cobas and M.S. Fuhrer, Nano Lett. 4 (2004) 35.
- [25] Wikipedia.mobi/fr/Nanotube_de_carbone.
- [26] P. Bernier et S. Lefrant, Le carbone dans tous ses états, (Gordon&Breach Science) (1997).

- [27] C. Dekker, *PhysicsToday*, (1999) 22 ; A. Zettl, *La Recherche (Paris)*, 332 (2000) 52.
- [28] B. I. Yakobson et R. E. Smalley, *La Recherche (Paris)*,307 (1998) 50.
- [29] P. Bernier et al, *La Recherche (Paris)*, 24 (1996) 293.
- [30]H. Muramatsu, N. Yorikawa.. *Phys. Rev. B*, 52(1994) 12203.
- [31] N. Izard, nanotube de carbone: Système pour la limitation optique, université Montpellier II, (2004).
- [32] H. Kataura et al, *SyntheticMetals*, 103 (1999) 2555.
- [33] R. Saito, M. Fujita, G.Dresselhaus et M.S. Dresselhaus.*Appl. Phy.Letter*, 60 (1992) 263.
- [34] Z. Ouyahia, H. Barache, Mémoire Master. Université A. MIRA – Béjaïa, (2014)17.
- [35] S.Baali, Thèse de doctorat ,UIniversiteBadji Mokhtar-Annaba (2015).
- [36] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*, Johon Wiley, New York, (1987).
- [37] P. Li et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (2013) 2255.
- [38] Y. Y. Wu et al, *J. Solid State Electrochem.*, 18 (2014) 2625.
- [39] R. Ojani, J. Raoof, E. Zarei, *Electrochim. Acta.*, 52 (2006) 753.
- [40] A. Salimi, A. Noorbakhsh, M. Ghadermarzi, *Sens. Actuators*, 123 (2007) 530.
- [41] S. Zhao, K. Zhang, Y. Sun, C. Sun, *Bioelectrochemistry* 69 (2006) 10.
- [42] B. Kozub, N. Rees, R. Compton, *Sens.Actuators*, 143 (2010) 539.
- [43] Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Les lignes directrices de l'OMS en ce qui concerne la qualité de l'eau potable, la référence en ce qui concerne la sécurité en matière d'eau potable, mises à jour en (2006).