

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ANALYSE DU PLOMB PAR DU PAPIER CARBONE FONCTIONNALISÉ

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR
OSSONON DIBY BENJAMIN

SEPTEMBRE 2013

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

*À ma femme Marie-France N'cho et mes adorables filles
Mahéva Ossonon et Priscillia Ossonon pour leur courage et
leur persévérance en mon absence.*

REMERCIEMENTS

En préambule à ce mémoire, je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce modeste travail ainsi qu'à la réussite de cette formidable formation.

Je tiens à remercier sincèrement Professeur Daniel Bélanger qui, en tant que Directeur de mémoire, s'est toujours montré très disponible et à l'écoute tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que pour l'inspiration et ses critiques scientifiques, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Mes remerciements s'adressent également à Martin Weissmann pour ses conseils, sa disponibilité et la grande patience dont il a su faire preuve malgré ses charges professionnelles ainsi qu'à tous mes collègues du laboratoire Daniel Bélanger qui ont très gentiment collaboré de près ou de loin dans la réalisation de cette tâche.

Je voudrais exprimer mes remerciements au corps technique du département de chimie qui ont pu m'aider d'une manière ou d'une autre au cours de ma recherche.

Un immense merci à mes parents, qui m'ont permis de poursuivre mes études jusqu'aujourd'hui.

Enfin, ma reconnaissance revient à ma femme Marie-France N'CHO pour ses multiples interventions indéfectibles à distance. Ses encouragements ont été le reflet de ma persévérance et la réussite de mes recherches.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES	xiii
RÉSUMÉ	xvii
CHAPITRE I	
INTRODUCTION	1
1.1 Généralités et toxicité des métaux lourds	1
1.2 Les métaux.....	2
1.2.1 Le plomb.....	2
1.2.2 Le cadmium.....	4
1.3 Méthodes de récupération des métaux lourds.....	5
1.3.1 Précipitation.....	5
1.3.2 Échange d'ions	6
1.3.3 Échange ionique électrochimique.....	10
1.3.4 Adsorption.....	11
1.4 Modification de l'électrode de carbone	12
1.4.1 Oxydation d'amine	12
1.4.2 Réduction des cations diazonium	13
1.5 Méthodes pour l'analyse du plomb.....	15
1.6 Objectifs du mémoire	18
CHAPITRE II	
MATERIEL ET METHODES.....	20
2.1 Matériel.....	20
2.1.1 Produits chimiques	20
2.1.2 Génération in-situ de cations diazonium	22
2.1.3 Électrodes	22
2.2 Instrumentation.....	24
2.3 Méthodes	25
2.3.1 Modification électrochimique des électrodes de carbone.....	25

2.3.3	Caractérisation physicochimique et chimique	26
2.4	Procédure de récupération et d'analyse des métaux	28
CHAPITRE III		
MODIFICATION DES ÉLECTRODES DE CARBONE PAR RÉDUCTION		
ÉLECTROCHIMIQUE DE CATIONS DIAZONIUM		
3.1	Préparation des électrodes de carbone	29
3.1.1	Potentiel d'électrodéposition	29
3.1.2	Effet du potentiel d'électrodéposition	31
3.1.3	Temps d'électrodéposition	33
3.2	Caractérisation électrochimique de l'électrode modifiée	33
3.2.1	Voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée en présence du couple ferricyanure/ferrocyanure de potassium	33
3.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode modifiée en présence du couple ferricyanure/ferrocyanure de potassium	39
3.3	Caractérisation des électrodes modifiées par la spectroscopie du photoélectron X (SPX)	47
CHAPITRE IV		
MODIFICATION DES ELECTRODES DE CARBONE PAR OXYDATION D'AMINE..		
4.1	Préparation de l'électrode de carbone.....	54
4.1.1	Potentiel d'électrodéposition	54
4.1.2	Temps d'électrodéposition	56
4.2	Caractérisation électrochimique de l'électrode modifiée	58
4.2.1	Voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée en présence du couple ferricyanure /ferrocyanure de potassium	58
4.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode modifiée en présence du couple ferricyanure/ferrocyanure de potassium	61
4.3	Caractérisation des électrodes modifiées par la spectroscopie du photoélectron X (SPX)	67
CHAPITRE V		
ANALYSE DU PLOMB		
5.1	Étude paramétrique de la détermination du plomb sur une électrode de carbone modifiée par le groupement acide benzylphosphonique.....	75
5.1.1	Étude du comportement voltammétrique des ions plomb (II)	75
5.1.2	Effet de la vitesse de balayage.....	80

5.1.3 Effet de la concentration du plomb	82
5.1.2 Temps de préconcentration.....	84
5.1.3 Effet du pH de la solution du plomb	87
5.2 Caractérisation par SPX des électrodes modifiées trempées dans une solution Pb (II)	92
5.3 Étude de la performance de l'électrode	95
5.3.1 Étude de la régénération des électrodes modifiées.....	95
5.3.2 Étude de la stabilité des électrodes.....	97
5.3.3 Sélectivité des électrodes.....	97
CHAPITRE VI	
CONCLUSION.....	101
ANNEXE A	
PARAMÈTRES OBTENUS POUR L'AJUSTEMENT DES SPECTRES SPX DES NIVEAUX P 2p (FIGURE 3.13) ET N 1s (FIGURE 3.14) POUR UNE ÉLECTRODE MODIFIÉE À PARTIR D'UNE SOLUTION DE 1 mM DE ${}^+N_2-C_6H_4-CH_2-PO_3H_2$ (4-ABPA 19,7 mg, $NaNO_2$ 6,9 mg DANS 100 mL DE H_2SO_4 0,05 M) À 300 mV (PAR RAPPORT À $E_{pic} = 0$ V) PENDANT 4 min.....	104
ANNEXE B	
PARAMÈTRES OBTENUS POUR L'AJUSTEMENT DES SPECTRES SPX DES NIVEAUX C 1s (FIGURE 4.11), P 2p (FIGURE 4.12) ET N 1s (FIGURE 4.13) POUR UNE ÉLECTRODE MODIFIÉE PAR OXYDATION D'AMINE (4-ABPA 19,7 mg DANS 100 mL DE H_2SO_4 0,05 M) À 1,23 mV PENDANT 4 min.....	105
ANNEXE C	
PARAMÈTRES OBTENUS POUR L'AJUSTEMENT DES SPECTRES SPX DU NIVEAU Pb 4f D'UNE ÉLECTRODE DE PAPIER CARBONE MODIFIÉE À PARTIR D'UNE SOLUTION DE 1mM DE ${}^+N_2-(C_7H_6)-PO_3H_2$ (4-ABPA 19,7 mg $NaNO_2$ 6,9 mg DANS 100 mL DE H_2SO_4 0,05 M) À -0,3 V PENDANT 4 min. APRÈS TREMPAGE PENDANT 1 HEURE DANS UNE SOLUTION DE $Pb(NO_3)_2$ 10^{-4} M DE PH 5.....	106
BIBLIOGRAPHIE.....	107

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure 1.1 Schéma de la structure du réseau tridimensionnel d'une résine échangeuse d'ions.	7
Figure 1.2 Schéma des groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du carbone oxydé.	9
Figure 1.3 Schéma du principe de greffage par oxydation électrochimique d'une amine aliphatique.	12
Figure 1.4 Schéma du principe de greffage par oxydation électrochimique d'une amine aromatique.	13
Figure 1.5 Schéma du processus de modification de la surface du carbone par réduction électrochimique d'un sel de phényle diazonium substitué.	14
Figure 1.6 Schéma du principe de sur greffage lors d'une modification de surface par voie électrochimique.	15
Figure 3.1 Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux dans une solution contenant 1 mM de $N_2^+-(C_6H_4)-CH_2-PO(OH)_2$ (4-ABPA 19,7 mg, $NaNO_2$ 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M), enregistrés à une vitesse de balayage de 50 $mV s^{-1}$. Les 1 ^{er} et 5 ^{ème} cycles sont représentés.	
Figure 3.2 Schéma relatif au greffage de l'acide benzylphosphonique à la surface du carbone vitreux et du papier carbone.	31
Figure 3.3 Variation du courant avec le temps lors de la réduction électrochimique à différents potentiels dans une solution de 1 mM de $N_2^+-(C_6H_4)-CH_2-PO(OH)_2$ (4-ABPA 19,7 mg, $NaNO_2$ 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) sur une électrode de carbone vitreux. ($E = 0 V$ est le potentiel du pic de réduction des cations diazonium).	32
Figure 3.4 Voltammogrammes cycliques à 20 $mV s^{-1}$ d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée par l'acide benzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg, $NaNO_2$ 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) dans une solution aqueuse de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 5/5 mM/ 0,1 M KCl.	35

- Figure 3.5 Voltammogrammes cycliques dans une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 5/5 mM/ 0,1 M KCl à 20 mV s^{-1} d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée par l'acide benzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à différents potentiels près du potentiel de pic de réduction des cations diazonium. Temps de greffage = 4 min. 37
- Figure 3.6 Voltammogrammes cycliques enregistrés en présence du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (5/5 mM) en milieu aqueux KCl 0,1 M sur des électrodes de carbone vitreux non modifiées et modifiées (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) par greffage à potentiel constant (-300 mV vs Ag/AgCl), à différents temps de greffage (30 s et 240 s). 38
- Figure 3.7 Circuit équivalent pour une simple réaction d'oxydoréduction et spectre d'impédance électrochimique d'une électrode de carbone vitreux nue dans une solution aqueuse 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ / 0,1 M KCl. 40
- Figure 3.8 Représentation de Nyquist de la spectroscopie d'impédance électrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée dans une solution aqueuse 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ / 0,1 M KCl, pH 7, d'une électrode de carbone nue (en inséré) et d'une électrode modifiée par l'acide benzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M). $E = -300 \text{ mV}$ (par rapport à $E_{\text{pic}} = 0 \text{ V}$), $t = 240 \text{ s}$ 42
- Figure 3.9 Représentation de Nyquist des spectres d'impédance électrochimique dans une solution aqueuse 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ à différentes valeurs de pH d'une électrode de carbone vitreux modifiée par l'acide benzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M). 44
- Figure 3.10 Schéma de l'effet barrière de l'acide benzylphosphonique greffé sur du carbone vitreux en contact avec plusieurs milieux à différents pH. 45
- Figure 3.11 Variation de la résistance au transfert de charge d'une électrode de carbone vitreux modifiée par l'acide benzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) dans une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 5 mM/ 0,1 M KCl à différents pH. 46
- Figure 3.12 Spectre SPX des électrodes de carbone vitreux non modifiée et modifiée dans une solution de 1 mM de cations benzylphosphonates diazonium (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) pendant 4 min. à -300 mV (par rapport à $E_{\text{pic}} = 0 \text{ V}$). 48
- Figure 3.13 Spectre SPX détaillé du niveau P 2p d'une électrode de carbone vitreux modifiée à partir d'une solution de 1 mM de $^+\text{N}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$ (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à -300 mV (par rapport à $E_{\text{pic}} = 0 \text{ V}$) pendant 4 min. 51

- Figure 3.14 Spectre SPX détaillé du niveau N 1s d'une électrode de carbone vitreux modifiée à partir d'une solution de 1 mM de $^+N_2-C_6H_4-CH_2-PO_3H_2$ (4-ABPA 19,7 mg, $NaNO_2$ 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à -300 mV (par rapport à $E_{pic} = 0$ V) pendant 4 min. 52
- Figure 3.15 Schéma de structures possibles à la surface de l'électrode de carbone modifiée par réduction de cations diazonium. 53
- Figure 4.1 Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'acide contenant 1 mM d'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M). Du haut en bas : 1^{er}, 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème}, 19^{ème} et 20^{ème} cycles. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} 55
- Figure 4.2 Schéma du greffage de l'acide 4-aminobenzylphosphonique à la surface du carbone vitreux. 56
- Figure 4.3 Variation du courant avec le temps lors de l'oxydation électrochimique à 1,23 V d'une solution aqueuse d'acide contenant 1 mM d'amine (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) sur une électrode de carbone vitreux pendant 240 s. 57
- Figure 4.4 Voltammogrammes cycliques à 20 mV s^{-1} d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée par l'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) dans une solution aqueuse de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 5/5 mM/ 0,1 M KCl, pH 7. 59
- Figure 4.5 Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée par l'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) dans une solution aqueuse de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 5/5 mM/ 0,1 M KCl à différents potentiels autour du potentiel de pic, $v = 20\text{ mV s}^{-1}$ 60
- Figure 4.6 Représentation de Nyquist des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique d'une électrode de carbone non modifiée (figure insérée) et d'une électrode modifiée par l'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) dans une solution aqueuse 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ / 0,1 M KCl, pH 7. 62
- Figure 4.7 Diagramme de Nyquist des mesures de spectroscopies d'impédance électrochimique dans une solution aqueuse 1 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ à différentes valeurs de pH d'une électrode de carbone vitreux modifiée (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M). 64
- Figure 4.8 Schéma de structure de surface de l'électrode de carbone vitreux modifiée par une couche d'acide 4-aminobenzylphosphonique et la réponse de la sonde électrochimique à différents pH de la solution. 65

- Figure 4.9 Variation de la résistance au transfert de charge d'une électrode de carbone vitreux modifiée par oxydation d'amine (4-ABPA 19,7 mg, H₂SO₄ 0,05 M dans 100 mL H₂O) dans une solution aqueuse de Fe(CN)₆^{3-/4-} 5/5 mM/0,1 M KCl à différents pHs..... 66
- Figure 4.10 Spectre SPX d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée dans une solution contenant 1 mM d'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H₂SO₄ 0,05 M) pendant 4 min. à 1,23 V..... 69
- Figure 4.11 Spectre de niveau de cœur 1 s du carbone pour l'électrode modifiée (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H₂SO₄ 0,05 M) à 1,23 V pendant 4 min..... 70
- Figure 4.12 Spectre détaillé du niveau P 2p d'une électrode de carbone vitreux modifiée par oxydation d'amine (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H₂SO₄ 0,05 M) à 1,23 V pendant 4 min. 71
- Figure 4.13 Spectre détaillé du niveau N 1s d'une électrode de carbone vitreux modifiée par oxydation d'amine (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H₂SO₄ 0,05 M) à 1,23 V pendant 4 min. 72
- Figure 4.14 Schéma de structures possibles à la surface du carbone modifié par oxydation d'amine (Yang, Liu et Dong, 2005)..... 74
- Figure 5.1 Schéma du processus de détermination du plomb..... 75
- Figure 5.2 Représentation schématique du mode de complexation possible d'ions plomb avec les groupements fonctionnels présents à la surface du papier carbone. 76
- Figure 5.3 Voltammogrammes cycliques d'une électrode non modifiée et modifiée avec des groupements acide benzylphosphonique (4-ABPA, 5 mM NaNO₂, 0,05 M H₂SO₄) dans une solution tampon acétate 0,1 M, après trempage dans une solution de Pb(NO₃)₂ 10⁻⁴ M, pH 5 pendant 1 heure. 78
- Figure 5.4 Intensité du courant de pic anodique des voltammogrammes cycliques d'électrodes de carbone modifiées par des groupements acide benzylphosphonique, après immersion dans 10⁻⁶ M de Pb(NO₃)₂, pH 7,25 et cyclées dans un tampon acétate à pH 5,3, en fonction de la vitesse de balayage. Chaque barre représente l'écart-type sur 3 valeurs. 81
- Figure 5.5 Variation du courant de pic anodique en fonction de la concentration de Pb²⁺ en solution. Les autres conditions sont sur la figure. Chaque barre représente l'écart-type sur 3 valeurs..... 83
- Figure 5.6 Quantité de plomb complexée sur les électrodes modifiées par l'acide benzylphosphonique en fonction du temps. Solution d'immersion : concentration de Pb (II) = 10⁻² et 10⁻⁴ M, pH 5. La quantité de plomb est déterminée à partir de la vague d'oxydation du voltammogramme cyclique. Vitesse de balayage : 10 mV s⁻¹. Chaque barre représente l'écart-type sur 3 valeurs..... 85

- Figure 5.7 Effet du pH de la solution d'immersion sur la quantité de plomb complexé, observé pour une concentration de 10^{-4} M en Pb^{2+} . Temps d'immersion : 1 heure. Chaque barre représente l'écart-type sur 3 valeurs..... 88
- Figure 5.8 Pourcentages des ions Pb^{2+} et $Pb(OH)^+$ calculés en fonction du pH de la solution d'immersion..... 90
- Figure 5.9 Schéma de réactions entre les groupements fonctionnels terminaux greffés sur le carbone et les ions plomb en solution en fonction du pH de la solution d'immersion. 91
- Figure 5.10 Spectre SPX d'une électrode de papier carbone modifiée à partir d'une solution de 1 mM de ${}^+N_2-(C_7H_6)-PO_3H_2$ (4-ABPA 19,7 mg, $NaNO_2$ 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05M) à -0,3 V pendant 4 min., et ensuite trempée pendant 1 heure dans une solution de $Pb(NO_3)_2$ 10^{-4} M de pH 5. 93
- Figure 5.11 Spectre SPX détaillé du niveau Pb 4f d'une électrode de papier carbone modifiée à partir d'une solution de 1 mM de ${}^+N_2-(C_7H_6)-PO_3H_2$ (4-ABPA 19,7 mg, $NaNO_2$ 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à -0,3 V pendant 4 min. après trempage pendant 1 heure dans une solution de $Pb(NO_3)_2$ 10^{-4} M de pH 5..... 94
- Figure 5.12 Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone modifiée par l'acide benzylphosphonique, après trempage dans une solution de $Pb(NO_3)_2$ 10^{-2} M, pH 5; nettoyage à potentiel constant (2 V) pendant 10 min dans HCl 1 M, seconde immersion dans $Pb(NO_3)_2$, tampon acétate 0,1 M ; pH 5,3. 96
- Figure 5.13 Voltammogramme cyclique d'une électrode modifiée avec un groupement acide benzylphosphonique (4-ABPA 98,5 mg, $NaNO_2$ 34,5 mg, 0,05 M H_2SO_4) dans une solution tampon acétate 0,1 M ; après trempage dans une solution de $\{10^{-4}$ M Pb^{2+} + 10^{-4} M $Cd^{2+}\}$ à pH 7 pendant 1 heure. 100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
Tableau 2.1 Liste des produits utilisés	20
Tableau 2.2 Matériel et instruments utilisés	24
Tableau 3.1 Composition atomique de la surface du carbone vitreux modifié par la réduction électrochimique des cations diazonium générés in-situ.....	49
Tableau 4.1 Composition atomique de la surface du carbone vitreux modifié par oxydation d'amine.....	73
Tableau 5.1 Évaluation du courant du pic anodique et de la charge en fonction du temps de conservation de l'électrode. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	97
Tableau 5.2 Charge voltammétrique de la vague d'oxydation pour l'électrode modifiée sur laquelle le plomb et le cadmium sont adsorbés à partir d'une solution de 10^{-4} M en ions métalliques à pH 7.	98

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ABP	Acide benzylphosphonique
at	Atomique
4-ABPA	Acide 4-aminobenzylphosphonique (4-aminobenzylphosphonic acid)
Ag	Argent
AgCl	Chlorure d'argent
ASV	Voltammétrie inverse (Anodic Stripping Voltammetry)
Cd	Cadmium
C_{DL}	Capacité de double couche (Double Layer Capacitance)
Cu	Cuivre
DPV	Voltammétrie à impulsion différentielle (Differential Pulse Voltammetry)
Eq	Équation
ex	Exemple
FWHM	Full-Width at Half-Maximum (Largeur à mi-hauteur)

Hg	Mercure
ICP	Spectroscopie par torche à plasma (Inductively Coupled Plasma)
LSV	Voltammétrie à balayage linéaire (Linear Sweep Voltammetry)
SM	Spectroscopie de masse (Masse Spectroscopy)
Pb	Plomb
pH	Potentiel hydrogène
R _{CT}	Résistance au transfert de charge (Resistance of Charge Transfer)
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique
SPX	Spectroscopie du photoélectron X
SWV	Voltammétrie à onde carrée (Square Wave Voltammetry)
UV	Ultra violet
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
%	Pourcentage
g	Gramme
g/cm ⁻³	Gramme par centimètre cube

H^+	Proton
E	Potentiel
E_{pic}	Potentiel du pic
L	Litre
M	Mole par litre
mM	Millimole par litre
M^+	Ion métallique
h	heure
eV	Électron-volt
Hz	Hertz
kHz	Kilohertz
ppm	Partie par million
min	Minute
mL	Millilitre
mV	Millivolt
nm	Nanomètre
$\mu g/L$	Microgramme par litre
V	Volt

mm	Millimètre
W	Impédance de Warburg
Ω	Ohm

RÉSUMÉ

Le plomb est un métal lourd bien connu pour sa toxicité pour l'homme et pour l'environnement, donc une méthode d'analyse précise et peu coûteuse est très souhaitable pour déterminer la teneur en plomb de divers spécimens. Ces dernières années, une attention particulière a été portée au développement de nouveaux capteurs électrochimiques pour quantifier les ions des métaux toxiques au niveau de trace. Le choix d'un matériau d'électrode et sa fonctionnalisation sont cruciaux pour le processus d'analyse.

Le but principal de ce projet de recherche est de fonctionnaliser une électrode de papier carbone pour la détermination du plomb dans une solution aqueuse. À cet effet, le papier carbone activé, a été modifié avec de l'acide benzyolphosphonique à partir de la réduction électrochimique des cations diazonium correspondants générés in-situ. La présence de la couche greffée a été confirmée et caractérisée par voltampérométrie cyclique, spectroscopie du photoélectron-X et par spectroscopie d'impédance électrochimique. Ainsi les groupements benzyolphosphoniques, liés de manière covalente à la surface de l'électrode complexent les ions Pb^{2+} de la solution. La quantité de plomb complexée est déterminée par l'intégration de l'aire sous le pic d'oxydation ou de réduction d'un voltammogramme cyclique. Ces matériaux fonctionnels présentent une limite de détection de l'ordre de $0,034 \mu g.L^{-1}$ ($S/N = 3$) pour le plomb en solution. La détermination électrochimique du plomb a été examinée en variant différents paramètres tels que l'effet du pH de la solution d'immersion, l'effet du temps de préconcentration et aussi l'effet de la concentration du plomb en solution.

Mots clés : Électrochimie, diazonium, amine, phosphate, modification, carbone, métaux lourds, eau.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 Généralités et toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds sont généralement des éléments chimiques métalliques dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm^3 . Ils sont présents le plus souvent dans l'environnement mais en général sous forme de traces (El Idrissi, 2009). Le plomb, le cadmium et le mercure sont les plus toxiques et sont largement dispersés dans l'environnement (eau, air et sol). En concentrations excessives, ils sont dangereux pour l'être humain (Boeckx, 1986 ; Santé Canada, 2012 ; Wong et Lye, 2008). Ces métaux sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas à proprement parler de danger en elles-mêmes. Cependant, l'activité humaine liée à l'exploitation des gisements, les prélèvements d'eau et aussi les calamités naturelles telles que l'érosion ou les éruptions volcaniques vont répandre des traces de ces métaux dans l'eau, dans l'air, dans le sol et dans les aliments. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants (Wong et Lye, 2008). Selon Santé Canada, l'industrie métallurgique et minière est la principale source d'émission humaine, le plomb étant présent dans les déchets d'exploitation. Mais d'autres sources de pollution au plomb sont liées au relargage à partir du matériel de plomberie (tuyaux, soudures, raccords en laiton et branchements en plomb) (Santé Canada, 2012).

Pendant de nombreuses années, les industries des pâtes et de papiers, de papier et charbon, d'extraction de minerais métalliques et autres ont été localisées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement du procédé et de transport) (Environnement

Canada, 2013). A ce phénomène, qui est maintenant limité par l'installation de stations d'épuration au sein même des sites industriels, il faut ajouter un autre facteur de pollution non négligeable qui est le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un vecteur essentiel et fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. Elle transporte les métaux lourds et les insère dans les chaînes alimentaires (ex. : algues et poissons). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation et bioamplification dans les organismes.

1.2 Les métaux

Les effluents des industries sont considérés comme l'une des pires sources de pollution, non pas par leur volume des eaux usées mais par les effets néfastes qu'exercent les métaux et les produits chimiques sur l'environnement et sur les systèmes vivants. Les ions métalliques sont systématiquement rejetés dans l'environnement de l'exploitation minière, métallurgique, de la galvanoplastie, des colorants et pigments, de l'industrie des pâtes et papier, et aussi des engrais chimiques industriels (El Mhammedi, Achak et Chtaini, 2009 ; Viyannalage, Bliznakov et Dimitrov, 2008).

Le plomb et le cadmium sont des ions métalliques hautement toxiques et sont largement distribués dans la nature (Raghu, Sampath et Pandurangappa, 2012). En raison de la grave toxicité et de la grande stabilité dans l'environnement, l'exposition à ces ions métalliques pour les systèmes vivants même au niveau de trace peut causer des effets néfastes irréversibles sur la santé (El Mhammedi, Achak et Chtaini, 2009).

1.2.1 Le plomb

Constituant naturel de l'écorce terrestre, le plomb, largement distribué, se trouve dans de nombreux minéraux, dont le plus important est la galène (sulfure de plomb). Le plomb est un métal mou, peu conducteur de la chaleur et de l'électricité. La présence du plomb dans l'eau douce signale généralement une contamination qui provient des déchets métallurgiques

ou de poisons industriels renfermant du plomb. Toutefois, le plomb peut aussi se retrouver dans l'eau (potable) et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Ce phénomène est plus susceptible de se dérouler lorsque l'eau est légèrement acide.

Le plomb trouve de nombreuses applications technologiques. Il a été largement utilisé dans les produits en métaux, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides. Le plomb est également employé dans la fabrication des accumulateurs au plomb acide, de la soudure, des munitions et pour le gainage des câbles. Il est bon adsorbant des rayons gamma, et aussi utilisé pour la protection contre les substances radioactives (Hampel, 1968).

Les degrés d'oxydation usuels du plomb sont +2 et +4, cela est dû à sa structure électronique $[Xe]4f^{14}4d^{10}6s^26p^2$. Les composés divalents sont les plus stables. L'hydroxyde de plomb, $Pb(OH)_2$, s'obtient par action d'une solution alcaline sur les sels de plomb (II) solubles. Il présente des propriétés amphotères et se dissout dans les acides avec la formation de sels de plomb (II). Le chlorure de plomb (II), $PbCl_2$ préparé en faisant agir l'acide chlorhydrique ou des chlorures solubles sur les solutions de sels de plomb (II) apparaît sous forme de précipité blanc. Le chlorure de plomb (II) est peu soluble dans l'eau, sa concentration limite de solubilisation est de 10^{-2} M. Par contre le nitrate de plomb (II), $Pb(NO_3)_2$ obtenu par l'action de l'acide nitrique sur du plomb métallique ou sur l'oxyde de plomb, est un composé très soluble dans l'eau à température ambiante, très toxique et cancérogène. Le plomb, une fois injecté ou inhalé se fixe principalement dans les os en s'y substituant au calcium, et une concentration de $100 \mu g.L^{-1}$ dans le sang humain entraîne le saturnisme, maladie correspondant à une intoxication aiguë ou chronique par le plomb.

Les recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada suggèrent une concentration maximale admissible en plomb de $10 \mu g/L$ (0,010 ppm) dans l'eau (Santé Canada, 2012).

1.2.2 Le cadmium

Le cadmium se trouve en général à une concentration inférieure à $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ dans les eaux de consommation. Il provient des résidus de placage électrolytique. Le cadmium est un métal d'un blanc argenté, brillant; il est malléable et ductile, Il se manifeste presque toujours à l'état divalent; chimiquement, il ressemble beaucoup au zinc et le remplace isomorphiquement dans presque tous ses minerais (Cotton et Wilkinson, 1972). On rencontre en général le cadmium à l'état de sulfure, ou greenockite, et il est souvent présent comme impureté dans le minerai de zinc appelé sphalérite (ZnS) (Lymburner, 1974 ; Santé Canada, 2012). Son extraction est rentable seulement lorsqu'on grille ce minerai ou qu'on traite d'autres minerais métalliques non ferreux comme ceux de plomb et de cuivre. Le cadmium sert surtout en électroplastie pour la protection d'autres métaux ou alliages contre la corrosion. Il est largement employé dans la fabrication d'alliages à bas point de fusion, tel qu'avec le cuivre contenant une faible teneur en cadmium et comme composant des baguettes de soudage ou de brasage. Au Canada, on utilisait aussi le cadmium pour la fabrication du savon de cadmium, un stabilisant des plastiques et notamment du chlorure de polyvinyle, et des pigments (Santé Canada, 2012). Ce sont les déchets industriels et les ordures ménagères qui constituent les principales sources de pollution par le cadmium.

La solubilité du cadmium dans l'eau dépend dans une large mesure de l'acidité de ce milieu. La dissolution du cadmium en suspension ou adsorbé par les sédiments peut se produire lorsque le pH de l'eau diminue (Fleischer *et al.*, 1974). On a indiqué l'importance de connaître les concentrations de cadmium dans les matières en suspension et dans les sédiments pour l'évaluation du degré de contamination d'un plan d'eau (Friberg *et al.*, 1974). Il se peut que la teneur de l'eau en cadmium dissous soit trop faible pour qu'on puisse le détecter, même si ces solides en contiennent, et surtout si l'eau est neutre ou alcaline (Yamagata et Shigematsu, 1970).

Contrairement au plomb, le cadmium n'est pas amphotère. Il est généralement sous la forme divalente telle que le nitrate de cadmium, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, obtenu par dissolution du

cadmium métallique, oxyde ou carbonate dans l'acide nitrique, puis évaporation jusqu'à cristallisation. Le cristal blanc obtenu se dissout dans l'eau, l'alcool et l'ammoniac liquide.

Les recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada suggèrent une concentration maximale admissible de cadmium de 5 µg/L (0,005 ppm) (Santé Canada, 2012).

1.3 Méthodes de récupération des métaux lourds

Plusieurs processus ont été mis au point pour récupérer les métaux des rejets industriels (Feng *et al.*, 1997 ; Pinnavaia et Mercier, 1997). Ces processus sont : la précipitation chimique, la coagulation/floculation, l'échange ionique, la filtration, la complexation, l'électrodialyse, les traitements électrochimiques, la pré-chloration et l'adsorption.

1.3.1 Précipitation

Cette technique consiste à précipiter les métaux dissouts, rencontrés principalement dans les effluents de traitement de surface, les rejets d'hydrométallurgie et les eaux de lavage des gaz de combustion et d'ordures ménagères (Pinnavaia et Mercier, 1997). La technique de la précipitation utilise souvent la chaux pour induire la précipitation qui conduit à la formation d'hydroxydes des métaux lourds qui sont généralement insolubles.



où M^{n+} est le cation métallique de valence n et $M(OH)_n$ l'hydroxyde du métal.

Plusieurs compagnies minières au Québec emploient le traitement par précipitation en utilisant les ions hydroxyde, carbonate ou sulfure, ou quelques fois la combinaison de ces agents (Potvin, 2004). Cette technique permet d'éliminer complètement certains métaux tels que le cuivre, le fer et leurs complexes. Cependant, la précipitation du cadmium et du plomb est très lente et incomplète. Cela est principalement dû à certains paramètres tels que la température qui influe sur la cinétique de la réaction, donc sur le produit de solubilité du

métal en solution. De plus, selon leur nombre d'oxydation, les métaux sont plus ou moins solubles dans l'eau. L'un des facteurs influençant le processus de précipitation est le potentiel zéta du précipité colloïdal initial du métal lourd. Le potentiel zéta qui est le potentiel électrique dans la double couche au point de cisaillement par rapport à un point dans la masse de la solution. L'un des problèmes majeurs dans l'élimination des métaux est l'état colloïdal des produits précipités, qui n'ont pas été convenablement coagulés, floculés et neutralisés. À tous ces paramètres de précipitation, s'ajoute le pH de l'eau à analyser qui est un aspect important de la précipitation. Il doit être réglé à une valeur optimale. Il dépend en effet du produit de solubilité du précipité, mais aussi de sa charge.

1.3.2 Échange d'ions

La technique d'échange d'ions est basée sur l'utilisation de composés ayant des sites ioniques pour l'élimination des métaux (Marwan, Addou et Bélanger, 2005). Les échangeurs d'ions ou résines sont des substances granuleuses (sous forme de billes) insolubles, dont la structure possède un site acide ou basique. Ces substances étant ionisées, elles sont capables de fixer les ions de charge opposée. L'échange d'ions permet le transfert d'ions indésirables d'une solution sur un support insoluble appelé échangeur d'ions, qui les capte et libère en échange une quantité d'ions préalablement fixés sur le support. L'échangeur d'ions peut être régénéré avec une solution acide ou basique fortement concentrée en redonnant au matériau d'échange ses possibilités de réutilisation. Plusieurs types d'échangeurs d'ions sont connus, on citera les aluminosilicates, les zéolithes qui sont plus stables avec une grande capacité d'échange que les aluminosilicates. Un autre type d'échangeur ionique sont les copolymères à base de styrène ou de divinylbenzène (figure 1.1) (Harris, 2005 ; UVED, 2012). Les sites anioniques sont généralement de type -SO_3^- (ex., $\text{-SO}_3\text{H}$) et les sites cationiques sont des ammoniums quaternaires -NR_4^+ (ex., $\text{-NR}_3\text{Cl}$, $\text{-NR}_3\text{OH}$).

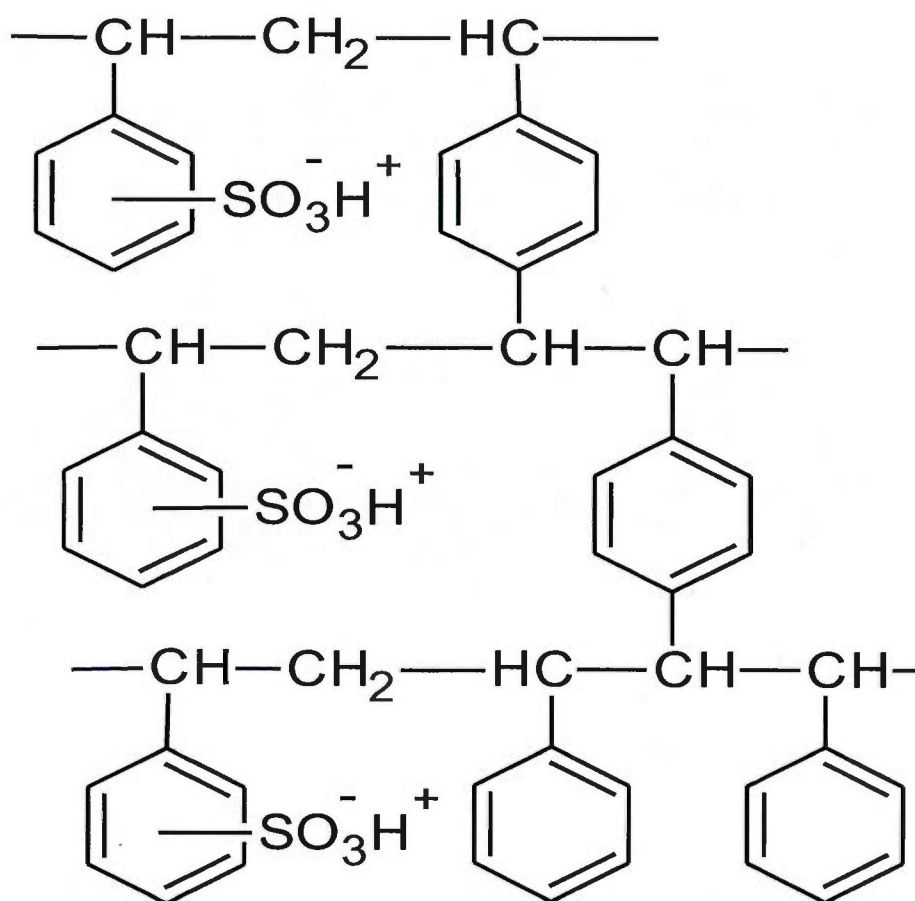


Figure 1.1 Schéma de la structure du réseau tridimensionnel d'une résine échangeuse d'ions.

D'autres matériaux ont été développés pour la récupération des métaux. Les matériaux mésoporeux à base de silice sont très efficaces pour l'élimination de certains métaux lourds tels que le mercure, le cadmium, le plomb et l'argent avec un taux de récupération de 100 et 98 % pour le plomb et le mercure (Le *et al.*, 2009).

Les fibres de carbone, électrooxydées préparées par polarisation à un potentiel donné ou oxydées chimiquement possèdent des groupements fonctionnels tels que $-OH$ et $-COOH$ (figure 1.2) (Weinberg et Reddy, 1973), qui leur confèrent des propriétés d'adsorption et d'échange ionique (McCreery, 2008). Après l'électroréduction des ions métalliques échangés, et redissolution des métaux, le processus d'échange ionique peut être répété plusieurs fois. Cette technique est très intéressante pour l'enlèvement de quantités importantes de métaux lourds et toxiques des eaux usées industrielles. La capacité d'échange ionique évaluée est d'environ 1 milliéquivalent par gramme de fibre de carbone avec une affinité suivante : $Ag > Cu > Cd > Pb > Hg$ (Pinnavaia et Mercier, 1997). Cette valeur de capacité d'échange peut dépendre de la surface spécifique du support carboné.

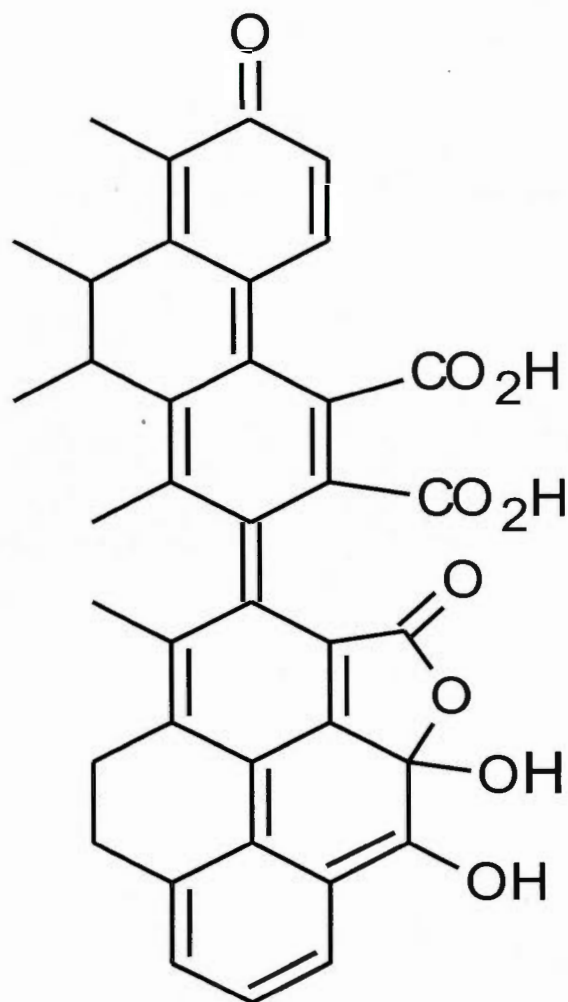


Figure 1.2 Schéma des groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du carbone oxydé.

Des travaux de recherche précédents dans notre laboratoire, ayant fait l'objet de publication ont montré que les matériaux à base de carbone modifiés par greffage d'un groupement phényle comportant une fonction thiol, carboxyle, acide sulfonique par la réduction électrochimique de sel de diazonium correspondant pouvaient être utilisés pour la récupérations des métaux (Marwan, Addou et Bélanger, 2005 ; Vilà et Bélanger, 2012). Dans la première publication citée, un métal est capté et ensuite est réduit chimiquement. L'objectif de ce travail n'était pas de récupérer des métaux mais plutôt de les immobiliser sous forme unique avant de les réduire et de les utiliser pour l'électrocatalyse.

1.3.3 Échange ionique électrochimique

L'échange ionique électrochimique est une technique avancée, développé dans les années 90 par le groupe AEA Technology Harwell pour l'élimination des ions des métaux lourds toxiques dans un premier temps, ensuite pour la récupération des métaux précieux et aussi pour l'élimination des anions corrosifs et des nitrates (Le *et al.*, 2009).

L'approche consiste à appliquer un potentiel à une électrode sur laquelle est déposé un échangeur ionique (une résine). Ainsi il est possible de contrôler l'adsorption et l'élution en choisissant un potentiel approprié. L'échangeur ionique est un acide faible (-COOH) qui peut être déprotoné ou protoné en perturbant le pH par réduction ou oxydation de l'eau à l'électrode. L'adsorption est initiée par la réduction de l'eau (Eq. 1.2) qui entraîne l'augmentation locale du pH par production des ions OH^- . Cela cause une déprotonation du groupement ionisable de la résine (le groupement acide carboxylique) et permet la génération des sites négatifs selon l'équation 1.3 :

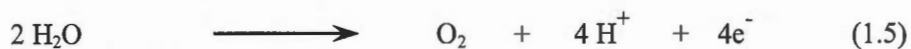


avec R le squelette de la résine.

Ensuite le cation métallique, M^+ peut s'adsorber :



Finalement, l'élution est effectuée par oxydation électrochimique de l'eau (Eq. 1.5). La production des ions H^+ abaisse localement le pH de la solution et ensuite, grâce à la reprotonation des groupements $-COO^-$ selon l'équation 1.6, les ions métalliques sont relargués.



Ce principe a été appliqué dans le but de récupérer des ions Cu^{2+} des eaux usées et de les relarguer de manière électrochimique par électrolyse, en appliquant un courant approprié au feutre de carbone sur lequel est greffé un polymère à base d'acide acrylique (Le *et al.*, 2009).

1.3.4 Adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certaines molécules gazeuses, liquides ou solides (adsorbat). L'adsorption correspond à une adhérence physique de molécules à la surface de l'adsorbant, ceci s'effectue sans réaction chimique. C'est un phénomène de surface, et l'efficacité d'adsorption est mesurée par rapport à cette surface. Les adsorbants sont poreux et la dimension des pores est très importante. Le procédé d'adsorption des métaux lourds nécessite des agents d'adsorption qui ont une grande affinité avec les métaux à récupérer. Le charbon actif est le composé le plus adsorbant actuellement connu, il est souvent utilisé pour récupérer des métaux à faible teneur. Ses principales caractéristiques sont une grande surface spécifique de $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et d'une granulométrie supérieure à $10 \mu\text{m}$ (Scott, 1998).

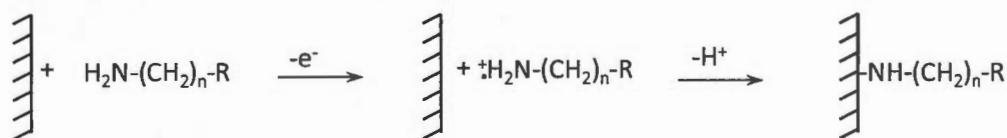
1.4 Modification de l'électrode de carbone

Au cours de ces dernières années, la recherche sur la modification de surface de carbone dans le domaine de la science des matériaux et l'électrochimie a connu une croissance importante. Les raisons pour cet intérêt considérable pour la modification de surface de carbone sont liées aux propriétés des matériaux carbonés, comme étant inerte, ayant une bonne conductivité et une bonne résistance aux attaques de l'environnement chimique (Oztekin *et al.*, 2010 ; Oztekin *et al.*, 2011). Les deux principales méthodes de modification covalente de surface du carbone par greffage à partir de radicaux sont basées sur la réduction des cations diazonium et l'oxydation d'amine.

1.4.1 Oxydation d'amine

Dans le but de développer de nouveaux matériaux à base de carbone, l'une des voies maintenant explorée est la modification par oxydation électrochimique des composés comportant une amine primaire.

L'oxydation électrochimique d'une amine aliphatique en milieu aprotique conduit à des cations radicaux aminyles, qui réagissent pour former une liaison covalente de type C-N à la surface du carbone (figure 1.3) (Bourlinos *et al.*, 2003).



avec R = - NO₂, - COOH, - SO₃H, - PO₃H₂

Figure 1.3 Schéma du principe de greffage par oxydation électrochimique d'une amine aliphatique.

Le film obtenu par la modification est une monocouche compacte mais des films multicouches sont généralement obtenus pour des temps d'électrodéposition plus long (Barbier *et al.*, 1990 ; Liu et Dong, 2000).

Dans ce travail, nous décrivons la modification de surface du carbone par oxydation électrochimique de l'acide 4-aminobenzylphosphonique dans une solution aqueuse, telle que développée par Li et coll. (Li, Wan et Sun, 2004) et qui conduit à une liaison covalente des cations radicaux aminyles à la surface du substrat carboné pour former un film tel que montré à la figure 1.4 avec $R = \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$.

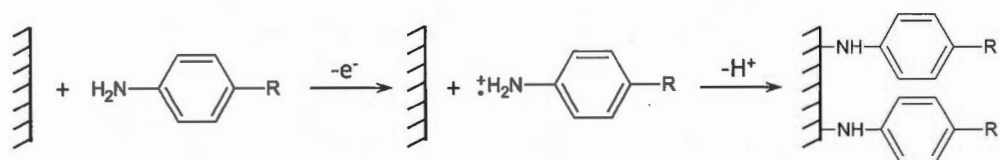


Figure 1.4 Schéma du principe de greffage par oxydation électrochimique d'une amine aromatique.

1.4.2 Réduction des cations diazonium

Un sel de diazonium est un composé organique comportant un groupement N_2^+ . Les ions diazonium sont le plus souvent formés par nitrosation d'une amine primaire aromatique en milieu acide (Vollhardt et Schore, 2004). A noter que, seuls les sels de diazonium aromatiques sont stables. Ces composés, souvent des intermédiaires de synthèses trouvent plusieurs applications dans des procédés industriels. L'application utilisée dans notre laboratoire est pour la modification de surface à partir des cations diazonium. Le processus de modification électrochimique est décrit à la figure 1.5.

La modification des surfaces de carbone implique en premier lieu la formation électrochimique d'un radical par réduction d'un cation diazonium. Ensuite, il y a la formation d'une liaison covalente par réaction du radical avec un atome de carbone de l'électrode (Saby *et al.*, 1997).

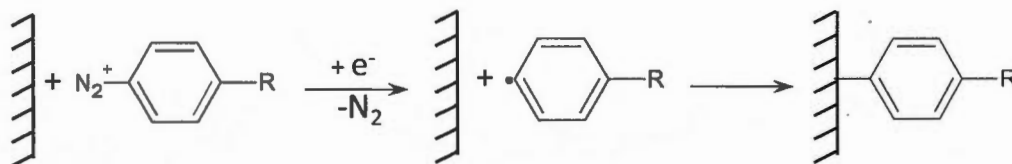


Figure 1.5 Schéma du processus de modification de la surface du carbone par réduction électrochimique d'un sel de phényle diazonium substitué.

La réduction des cations aryle diazonium s'effectue généralement en milieu aprotique (Allongue *et al.*, 1997 ; Delamar *et al.*, 1992), tel que l'acétonitrile mais peut également être réalisée en milieu aqueux acide (Delamar *et al.*, 1992). La réduction en milieu aprotique permet d'éviter les réactions intermédiaires avec le radical du phényle substitué dues à la réduction de la fonction $-N\equiv N^+$ en hydrazine et d'éviter la formation de la liaison Ar-H, ce qui empêcherait le greffage sur la surface du carbone (Allongue *et al.*, 1997 ; Ortiz *et al.*, 1998). Pour la réduction des cations diazonium, il est possible de réaliser le greffage à potentiel constant ou par voltammétrie cyclique. La voltammétrie cyclique permet de suivre la réaction au cours de la variation linéaire de potentiel afin de connaître la valeur du potentiel de réduction des cations diazonium. La réduction des ions diazonium se traduit par un pic de courant lors du premier cycle qui n'apparaît pas, ou dans une faible mesure lors des cycles suivants, signe que la surface est recouverte d'une couche organique. Cette disparition du pic de réduction observée lorsqu'une première couche de molécules est greffée indique que le transfert d'électrons est rendu difficile. Un apport continu en électrons permet de faire croître la couche greffée en imposant par exemple, un potentiel plus négatif que celui de la réduction du diazonium ou en augmentant la durée de la réduction (figure 1.6). Dans ce cas, les radicaux générés réagissent avec la couche déjà greffée pour aussi former des multicouches (Kariuki et McDermott, 2001).

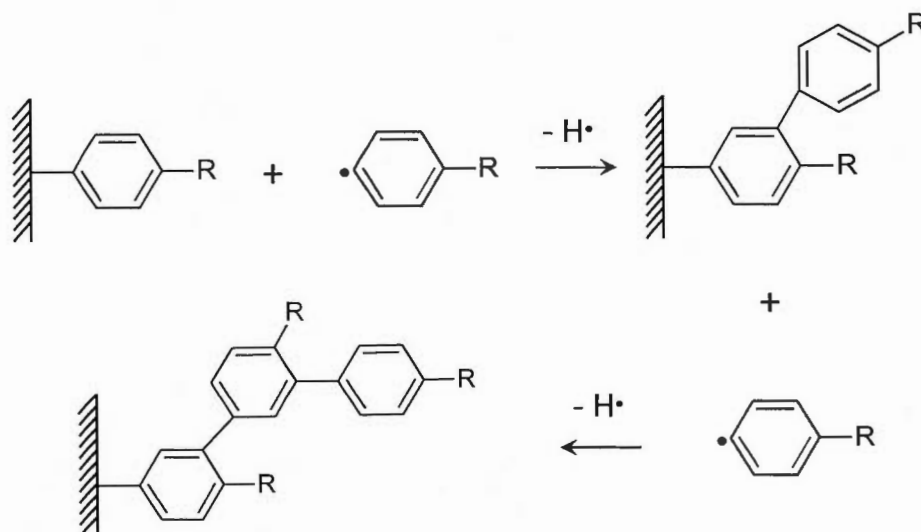


Figure 1.6 Schéma du principe de sur greffage lors d'une modification de surface par voie électrochimique.

1.5 Méthodes pour l'analyse du plomb

À cause de sa sévère toxicité et de sa grande stabilité dans l'environnement, la détermination du plomb contenu dans les cours d'eau naturels et dans l'eau potable au niveau de traces est devenue un sujet très important pour tous les scientifiques. Plusieurs méthodes ont été développées pour la quantification des ions du plomb et aussi ceux du cadmium, notamment la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) et la spectroscopie UV-visible et de fluorescence (Oztekin *et al.*, 2010 ; Oztekin *et al.*, 2011). Toutes ces méthodes sont très sensibles mais nécessitent une instrumentation sophistiquée, et la procédure de préparation des échantillons reste très longue. La plupart de ces méthodes sont effectuées en laboratoire et ne peuvent pas être déplacées sur le champ d'analyse (Li, Wan et Sun, 2004). En revanche, les méthodes électrochimiques sont simples, sensibles, et sélectives, elles peuvent être conçues dans des appareils portatifs pour applications sur le terrain (Barbier *et al.*, 1990). Une analyse avec un iPhone serait même éventuellement envisageable. Le principe serait de brancher le module PH-1 dans un iPhone pour mesurer et enregistrer les valeurs, la date et l'heure. Ensuite l'écran affichera la mesure du pH, la tension de mesure en mV et la température ambiante

(Anonyme, 2012). Plusieurs techniques électrochimiques permettent d'analyser les métaux lourds, en particulier le plomb à l'état de traces. Sous le terme voltampérométrie, sont rassemblées l'ensemble des techniques analytiques où la mesure se fait à courant non nul (Vollhardt et Schore, 2004), elles se distinguent donc des techniques potentiométriques. Les techniques électroanalytiques offrent une excellente sensibilité et permettent la détermination simultanée de plusieurs éléments dans la gamme de concentration qui varie entre 10^{-6} et 10^{-12} M. Parmi ces techniques voltampérométriques, on cite entre autres :

La voltampérométrie à onde carrée (SWV : Square Wave Voltammetry) où deux courants sont mesurés : celui à la fin de l'impulsion à la fin de l'impulsion. Ces deux courants sont ensuite, automatiquement soustraits pour donner le courant visualisé. Le signal est sous forme de pics et la variation du potentiel peut être rapide.

La voltampérométrie à balayage linéaire (LSV : Linear Sweep Voltammetry) où le courant est mesuré tout le temps. La variation de potentiel doit donc être lente.

La voltampérométrie à impulsion différentielle (DPV : Differential Pulse Voltammetry) où le courant est mesuré juste avant le début de l'impulsion et juste avant la fin de l'impulsion. La différence entre ces deux courants permet d'obtenir un signal sous forme de pics et non plus sous forme de vagues. La variation du potentiel doit être lente.

La voltampérométrie cyclique est probablement la technique électroanalytique la plus importante pour les études des espèces électroactives. Cette technique n'est pas utilisée uniquement pour étudier le comportement d'une espèce redox en solution, mais aussi pour analyser la surface d'une électrode. Kissinger et Heineman définissent la voltampérométrie cyclique comme la mesure du courant résultant d'un balayage de potentiel à une électrode de travail immergée dans un milieu électrolytique (Kissinger et Heineman, 1983). Le potentiel appliqué est contrôlé par rapport à une électrode de référence (dont le potentiel est constant) tandis que le courant circulant entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire (la contre électrode) est mesuré. C'est la principale technique de caractérisation utilisée dans ce travail.

Les techniques de voltampérométrie en redissolution anodique avec balayage de potentiel linéaire (ASV : anodic stripping voltammetry) ou pulsé (DPASV : differential pulse anodic stripping voltammetry; SWASV : square wave anodic stripping voltammetry) permettent un accroissement substantiel du courant faradique tout en maintenant le courant capacitif à des valeurs comparables aux autres techniques. À noter que dans ce mémoire, le terme voltampérométrie sera remplacé par voltammétrie et voltampérogramme par voltammogramme.

Les électrodes de carbone ainsi modifiées (voir figure 1.6), par les groupements fonctionnels tels que 4-carboxyphényle et l'acide 2-hydroxybenzoïque ont déjà été utilisées pour l'analyse des métaux plus précisément du plomb et du cadmium (Fan *et al.*, 2009 ; Raghu, Sampath et Pandurangappa, 2012 ; Scott, 1998 ; Stone *et al.*, 2001). Ces électrodes ont permis de détecter de manière simultanée le plomb et le cadmium à des concentrations relativement faibles. Les pics d'oxydation de ces deux ions sont apparus à des potentiels bien différents sur les voltammogrammes obtenus, ce qui permet la détermination de leurs concentrations respectives.

1.6 Objectifs du mémoire

La contamination de notre environnement par les métaux toxiques tels que le plomb, le cadmium et le mercure est actuellement un problème majeur. Il en résulte une demande croissante en moyens d'analyse de polluants métalliques, présents dans l'environnement à des niveaux de traces. Les techniques analytiques traditionnelles fournissent des renseignements qualitatifs et quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon. Par contre, l'analyse des échantillons riches en matières organiques et qui contiennent plusieurs éléments peut perturber la détermination exacte de la concentration du métal. Face à tous ces défis, la quantification des métaux lourds par une méthode électrochimique a connu un développement important au cours de ces dernières années.

L'objectif principal de ce projet de recherche est de développer de nouveaux matériaux à base de carbone, usuellement appelées "**mercury free**" ou "**environmentally friendly electrode**" pour l'analyse, à l'état de traces des ions de métaux toxiques, plus précisément le plomb contenu dans une solution aqueuse. Ces matériaux sont une alternative des électrodes de mercure qui ne préservent pas l'environnement à cause de la toxicité élevée du mercure. Ces électrodes sont obtenues par modification électrochimique qui permet de greffer des groupements pouvant complexer les ions métalliques. La modification des matériaux carbonés s'effectue par électroréduction d'un sel de diazonium ou oxydation électrochimique d'une amine ayant une fonction terminale phosphonate, et qui permet l'obtention d'une couche d'un groupement phényle substitué par un groupement phosphonate. Un second objectif de ce travail est la préparation et la caractérisation de ces électrodes modifiées. Dans ce travail, nous avons choisi de seulement utiliser l'électrode modifiée par la chimie du diazonium pour l'analyse du plomb dans des solutions aqueuses.

La détermination électrochimique du plomb a été effectuée en variant différents paramètres tels que le pH de la solution d'immersion, le temps de préconcentration et de la concentration du plomb en solution. Différentes méthodes de caractérisation physicochimiques telles que, la spectroscopie du photoélectron X et l'absorption atomique ont été utilisées pour vérifier l'adsorption du plomb sur les électrodes modifiées.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES

2.1 Matériel

2.1.1 Produits chimiques

Les produits utilisés dans ce travail ainsi que leur provenance sont indiqués dans le tableau 2.1. Tous les produits ont été utilisés tels que reçus.

Tableau 2.1 Liste des produits utilisés

Produits	Pureté ou grade	Provenance
Acétone	99,5%	Sigma
Azote	4.8	PRAXAIR
Acide chlorhydrique	37,2%	Fisherbrand
Acide sulfurique	96%	Fisherbrand
Acide acétique	99,8%	EMD
Acide nitrique	70%	Anachemia
Méthanol	99,8%	EMD

Acide 4-aminobenzylphosphonique	95%	Sigma-Aldrich
Chlorure de potassium	99%	Sigma-Aldrich
Ferricyanure de potassium	99+%	Aldrich
Ferrocyanure de potassium	$\geq 98,5\%$	Sigma-Aldrich
Acétate de sodium, trihydraté	99,5%	Anachemia
Nitrite de sodium	99,5%	Sigma-Aldrich
Chlorure de plomb	100%	Anachemia
Nitrate de plomb	99%	Sigma-Aldrich
Nitrate de cadmium, tétrahydraté	98%	Aldrich
Solution standard de plomb	1000 ppm avec 2% HNO ₃	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	50,2%	Anachemia
Chlorure de sodium	99+%	Anachemia
Alumine	1 et 0,5 μm	Tech-Met Canada

2.1.2 Génération in-situ de cations diazonium

C'est une méthode bien connue dans notre laboratoire. Avec cette méthode de synthèse, les ions diazonium ne sont ni isolés ni purifiés et sont utilisés pour la modification de surface directement dans le milieu de synthèse, qui est un milieu aqueux (Baranton et Bélanger, 2005).

Afin de préparer une solution de diazonium concentrée à 5 mM, un équivalent de nitrite de sodium (NaNO_2 0,0345 g) prélevé, est ajouté à la solution électrolytique ($V = 100$ mL) contenant 5 mM d'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA 0,0985 g) dans H_2SO_4 0,05 M à température ambiante. Le mélange est ainsi placé aux ultrasons pendant 5 min. pour une bonne homogénéisation. Ensuite, la solution préparée est conservée au réfrigérateur pendant 2 h, temps nécessaire pour la formation quantitative des cations 4-benzylphosphonate diazonium. Cette solution est fraîchement préparée pour chaque modification. Le solvant utilisé pour la préparation des solutions est de l'eau Nanopure.

2.1.3 Électrodes

2.1.3.1 Électrode de travail

Pour la réalisation de ce projet de recherche, le carbone vitreux et le papier carbone ont été utilisés comme électrodes de travail. Les électrodes de papier carbone ($1 \times 1 \times 0,013$ (épaisseur) cm, Spectracorp., 2050A-0550) sont préparées à partir de papier carbone de densité $0,50 \text{ g.cm}^{-3}$. Le papier carbone est nettoyé avec de l'eau Nanopure sous ultrasons pendant 15 min. L'opération est répétée une seconde fois puis le papier carbone est soumis à un séchage à l'étuve pendant 15 min. Une fois refroidi, le papier carbone est activé en appliquant un potentiel de 2 V vs Ag/AgCl pendant 15 min dans 0,1 M H_2SO_4 et pour aussi le rendre plus hydrophile. Une fois oxydé, le papier carbone est rincé à l'eau Nanopure sous ultrasons pendant 5 min.

L'électrode carbone vitreux (diamètre = 3 mm) est polie à l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1 μm puis 0,05 μm) avant chaque expérimentation. L'électrode est ensuite rincée à l'eau Nanopure, plongée dans l'eau Nanopure et mise aux ultrasons pendant 5 min. Avant la modification,

l'électrode est séchée sous argon. Après la modification, l'électrode est rincée et mise aux ultrasons pendant 5 min dans l'eau Nanopure.

2.1.3.2 Électrode auxiliaire

L'électrode auxiliaire utilisée pour toutes les manipulations est une grille de platine d'environ 2 cm² offrant une grande surface active. Avant chaque expérience, la grille de platine est d'abord nettoyée et rincée à l'eau Nanopure (18.0 MΩ.cm). Elle est ensuite passée à la flamme pour la débarrasser de tous types de contaminants organiques.

2.1.3.3 Électrode de référence

Une électrode Ag/AgCl est utilisée comme référence. C'est un fil d'argent recouvert d'une couche d'AgCl et plongé dans une solution saturée en KCl, dont le potentiel est stabilisé à 28 mV environ par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). Tous les potentiels mentionnés dans ce travail sont rapportés par rapport à l'électrode Ag/AgCl/KCl saturé.

2.2 Instrumentation

Tous les appareils utilisés lors des expériences sont consignés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 Matériel et instruments utilisés

Appareil	Modèle	Provenance
Multipotentiostat	Solartron SI 1480	AMETEK
Spectromètre du photoélectron X	PHI 5600-ci	Physical electronics
Spectromètre d'absorption atomique	SpectrAA 220 FS	Agilent technologies
Bain ultrasons	3510	BRANSON
Électrode de travail	Carbone vitreux	Bioanalytical System
Électrode de travail	Papier carbone	Spectracorp
Électrode de référence	Ag/AgCl	Bioanalytical System
Électrode auxiliaire	Grille de platine	Alfa

2.3 Méthodes

2.3.1 Modification électrochimique des électrodes de carbone

La modification des électrodes est effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes (déjà décrites ci-dessus). Le greffage de l'acide benzylphosphonique et la modification par déposition d'amine ont été réalisés de manière électrochimique dans une solution aqueuse, dégazée sous azote, par voltammétrie cyclique et par mode potentiostatique. Ces méthodes de modification ont été mises en œuvre à l'aide d'un potentiostat, un Interface Électrochimique SI1287 (Solartron Instruments), couplé à un ordinateur et contrôlé par le logiciel CorrWare (Scribner Associates, version 2.8d).

2.3.1.1 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique a été utilisée au cours de ces expériences afin de réaliser des couches greffées sur électrode de carbone vitreux et papier carbone, et d'obtenir des informations caractéristiques sur chaque type de molécules greffées.

La plage de potentiel utilisée pour le greffage de l'acide benzylphosphonique sur le carbone vitreux et le papier carbone se situe entre 0,6 et -0,35 V avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} , et celle concernant la modification par oxydation d'amine sur le carbone vitreux se situe entre 0,5 et 1,23V avec une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . Une vitesse plus faible est utilisée dans le cas de la modification par oxydation d'amine afin de suivre le déplacement du pic d'oxydation au cours du cyclage et de permettre un dépôt plus homogène du film organique.

2.3.1.2 Mode potentiostatique

La fonctionnalisation des électrodes a été le plus souvent réalisée soit à potentiel constant de -0,30 V vs Ag/AgCl(KCl saturé) pendant 4 min. pour le carbone vitreux et 10 min. pour le papier carbone soit à potentiel constant à 1,23 V vs Ag/AgCl(KCl saturé) pendant 4 min. pour le carbone vitreux (Sastry, Patil et Mayya, 1997). Lors de cette modification, l'électrode est plongée dans la solution contenant les cations diazonium générés

in-situ à une concentration de 1 ou 5 mM ou dans la solution contenant l'amine à une concentration de 1 mM.

2.3.2 Caractérisation électrochimique des électrodes modifiées

2.3.2.1 Voltammétrie cyclique

C'est une méthode qui est utilisée pour confirmer indirectement la présence d'un film en étudiant l'effet bloquant en présence d'une solution de ferricyanure/ferrocyanure de potassium. Les analyses ont été réalisées dans une solution aqueuse contenant un couple redox, 5 mM de ferricyanure et 5mM de ferrocyanure de potassium ($5 \text{ mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$)/0,1 M KCl, ajustée à pH 7 par une solution de KOH 1 M. La plage de potentiel utilisée se situe entre 0,6 et -0,2 V. La vitesse de balayage a été variée de 10 à 100 mV s^{-1} .

2.3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Un multipotentiohistat de marque Solartron 1470 couplé à un analyseur de fréquence Solartron 1255B et à un ordinateur utilisant le logiciel Zplot (Scribner Associates, version 2.8d) a été utilisé pour effectuer toutes les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. La gamme de fréquence était de 100 kHz à 0,05 Hz et l'amplitude du voltage sinusoïdal était de 10 mV (Baranton et Bélanger, 2005).

Toutes les mesures ont été effectuées au potentiel en circuit ouvert dans une solution de $5 \text{ mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ /0,1 M KCl et le logiciel Zview (Scribner Associates, version 2.8d) a été utilisé pour l'analyse de toutes les données de spectroscopie d'impédance électrochimique.

2.3.3 Caractérisation physicochimique et chimique

2.3.3.1 Spectroscopie du photoélectron X (SPX)

Les surfaces des électrodes en carbone ont été analysées par la technique de la spectroscopie du photoélectron X. Cette méthode non destructive consiste à irradier avec une source de rayons X monochromatique l'échantillon placé dans une enceinte maintenue sous une pression inférieure à 10^{-9} Torr.

Les analyses ont été réalisées avec le spectromètre SPX PHI 5600-ci (Physical Electronics, Eden Prairie, MN, USA). Une anode d'Al monochromatique (raie $K\alpha$ à 1486,6 eV) à 300 W est utilisée pour l'obtention des spectres de survol (résolution 0,8 eV) et une anode de Mg (raie $K\alpha$ à 1253,6 eV) à 300 W pour les spectres en haute résolution (résolution 0.05 eV) à 300 W. Les analyses ont été effectuées à un angle de 45° par rapport à la surface. Les spectres en survol ont été effectués entre 0 et 1400 eV pour 10 min. et les spectres en haute résolution ont été effectués sur les niveaux C 1s, O 1s, N 1s, P 2p et Pb 4f. Les données extraites par cette méthode ont été analysées avec le logiciel Casa XPS. Les échantillons utilisés pour les mesures de SPX ont été préparés à partir des plaques de carbone vitreux et papier carbone.

Les spectres de niveau de cœur obtenus, de forme gaussienne ont été utilisés pour évaluer la concentration atomique des espèces présentes sur la surface du carbone vitreux et du papier carbone. La concentration atomique (at. %) de chaque élément pris individuellement est déterminée à partir de la relation entre la surface du pic du spectre et le facteur de sensibilité tel que :

$$\text{at. \%} = (A_i/S_i)/(\sum_i A_i/S_i) \quad (2.1)$$

où A_i est la surface du pic de l'élément i et S_i le facteur de sensibilité de cet élément, fourni par l'expérimentateur. Par exemple, les valeurs 1 ; 1,8 ; 2,93 ; 1,19 et 9 ont été utilisées respectivement pour le C 1s, N 1s, O 1s, P 2p et Pb 4f.

2.3.3.2 Spectroscopie d'absorption atomique

La source de rayonnement utilisé est une lampe à cathode creuse spécifique de l'élément à analyser. Chaque lampe émet le spectre du métal utilisé (le plomb dans notre cas) et utilise un courant de 10 mA. Le plomb, qui est l'élément à analyser émet une longueur d'onde de 217 nm. Le temps de lecture pour chaque analyse est estimé à 5 s. Les solutions de nitrate de plomb, de concentration 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-8} , et 10^{-10} M ont été analysées par absorption atomique dans le but de déterminer le taux de récupération des électrodes de

papier carbone modifiées et de les comparer à une électrode non modifiée (voir section suivante).

2.4 Procédure de récupération et d'analyse des métaux

Initialement, l'électrode de papier carbone nettoyée, activée et modifiée par électrodéposition d'un film organique est plongée dans une solution contenant les ions plomb à différentes concentrations et à différents pH. Après un temps d'immersion déterminé, l'électrode est ensuite rincée à l'eau Nanopure et passée sous ultrasons dans un bécher contenant une solution tampon acétate à 0,1 M et avec un pH 5,3 pendant 5 min. Enfin, l'électrode ainsi préparée, est analysée électrochimiquement par voltammétrie cyclique dans l'intervalle de -1 à 0 V vs Ag/AgCl, dans le tampon acétate (0,1 M et pH 5,3) avec une vitesse de balayage allant de 10 à 100 mV s⁻¹.

Afin d'évaluer la capacité de ces nouveaux matériaux pour la récupération des métaux, il est important de déterminer la quantité de plomb qui est effectivement adsorbée à la surface de l'électrode. La détermination se fait en analysant le contenu résiduel en ions plomb de la solution dans laquelle l'électrode était trempée par absorption atomique ou par voltammétrie cyclique en intégrant l'aire sous le pic d'oxydation. Avec la première méthode, la quantité de plomb récupérée est déterminée par variation de masse, par contre, pour la voltammétrie cyclique il faut transformer la charge Q obtenue par intégration ($Q = \int i \, dt$) en nombre de moles n ($n = Q/z F$ où z est le nombre d'électrons impliqués dans le processus redox et F la constante de Faraday (96 500 C/mol)).

CHAPITRE III

MODIFICATION DES ÉLECTRODES DE CARBONE PAR RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DE CATIONS DIAZONIUM

3.1 Préparation des électrodes de carbone

3.1.1 Potentiel d'électrodéposition

La modification électrochimique des électrodes de carbone vitreux a été réalisée dans une solution aqueuse contenant 1 mM de cations diazonium. En revanche, toutes les solutions utilisées pour la modification d'électrode de papier carbone contiennent 5 mM de cations diazonium. Une concentration élevée de diazonium permet d'avoir un taux de greffage plus élevé à la surface de l'électrode. La modification de l'électrode est réalisée dans 20 mL de cette solution, préalablement dégazée sous flux d'azote pendant 20 min. Dans un premier temps, les couches greffées ont été réalisées par voltammétrie cyclique, méthode qui permet de visualiser facilement le potentiel de réduction des ions diazonium. Le balayage a eu lieu de 0,6 à -0,35 V à une vitesse de 50 mV s⁻¹.

Le voltammogramme cyclique réalisé sur une électrode de carbone vitreux en présence des cations diazonium générés in situ montre une vague cathodique irréversible qui débute à partir de 0,3 V (figure 3.1). Le premier voltammogramme présente un pic à 0 V qui correspond au potentiel de réduction de la fonction diazonium. Mais au 5ème cycle, on constate que le pic a disparu totalement. Ceci indique la formation d'un revêtement à la surface de l'électrode qui bloque fortement la réduction supplémentaire des ions diazonium présents en solution.

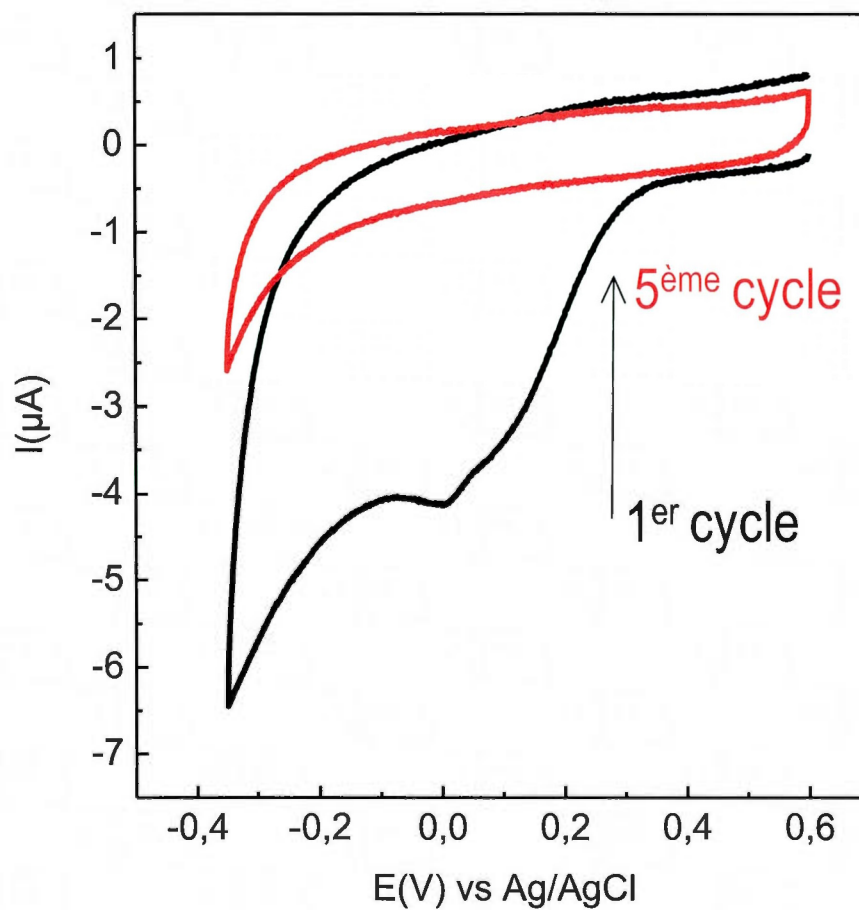


Figure 3.1 Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux dans une solution contenant 1 mM de $N_2^+-(C_6H_4)-CH_2-PO(OH)_2$ (4-ABPA 19,7 mg, $NaNO_2$ 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M), enregistrés à une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} . Les 1^{er} et 5^{ème} cycles sont représentés.

Le processus de réduction électrochimique du cation benzylphosphonate diazonium et du greffage de l'acide benzylphosphonique sur le carbone vitreux est montré à la figure 3.2.

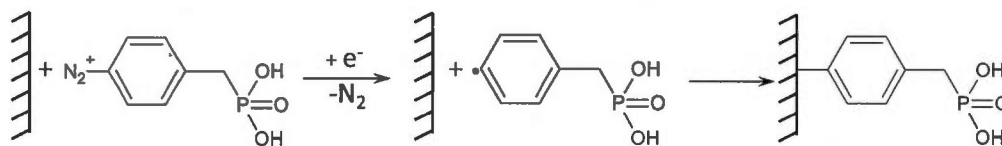


Figure 3.2 Schéma relatif au greffage de l'acide benzylphosphonique à la surface du carbone vitreux et du papier carbone.

3.1.2 Effet du potentiel d'électrodéposition

La figure 3.3 montre dans un premier temps, la variation du courant avec le temps pour un potentiel appliqué correspondant au potentiel de pic du voltammogramme cyclique et une valeur de potentiel plus positive de 300 mV et plus négative de 300 mV. Dans tous les cas, une diminution rapide du courant est observée et une valeur très faible est enregistrée après 240 s. Ceci est consistant avec la formation d'un film passivant et les résultats de la voltammétrie cyclique de la figure 3.1. Dans un deuxième temps, la figure renseigne sur le taux de réduction des cations diazonium. On constate que le courant de réduction des ions diazonium augmente lorsque le potentiel de réduction devient plus négatif. Ceci entraîne évidemment un plus haut taux de réduction des cations diazonium au potentiel le plus négatif. Ces hypothèses seront justifiées lors de la caractérisation de la surface de l'électrode par voltammétrie cyclique. Dans ce projet, un potentiel à -300 mV par rapport au potentiel du pic ($E_{pic} = 0$ V) a été utilisé pour la modification à potentiel constant.

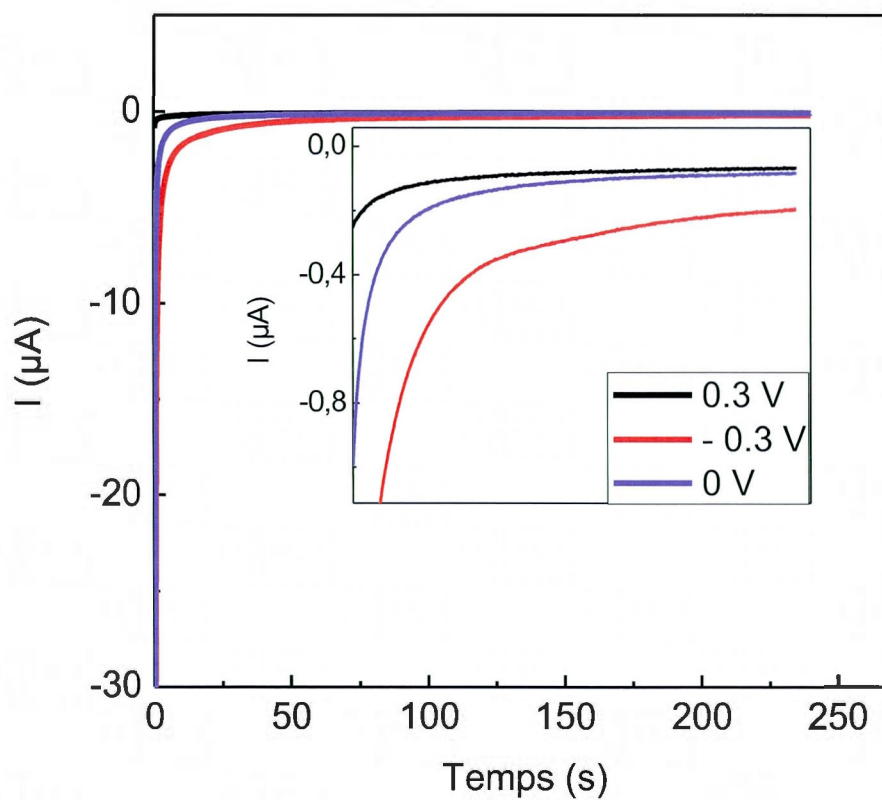


Figure 3.3 Variation du courant avec le temps lors de la réduction électrochimique à différents potentiels dans une solution de 1 mM de $\text{N}_2^+(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-CH}_2\text{-PO}(\text{OH})_2$ (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) sur une électrode de carbone vitreux. ($E = 0$ V est le potentiel du pic de réduction des cations diazonium).

Des travaux réalisés au laboratoire, dans le cadre de la modification de surface par réduction de cations diazonium ont montré que l'imposition d'un potentiel plus négatif par rapport au potentiel du pic, cause une augmentation du taux de greffage (Baranton et Bélanger, 2005). Un potentiel appliqué plus négatif que le potentiel de pic permet aussi d'assurer que la déposition du film organique n'est pas limitée par la cinétique du transfert de charge. La modification à potentiel constant, qui est une technique très utilisée permet d'obtenir des couches greffées homogènes sur des matériaux solides massifs. Mais un potentiel de réduction fixé à une valeur trop négative pourrait favoriser la réaction de réduction du radical en anion (Andrieux et Pinson, 2003). Les anions formés n'ayant pas la possibilité de se greffer, il convient alors donc de ne pas appliquer un potentiel de réduction trop négatif pour ne défavoriser la réaction de greffage.

3.1.3 Temps d'électrodéposition

Dans le but d'obtenir le meilleur taux de greffage possible, des travaux concernant l'influence du temps d'électrodéposition ont été réalisés au laboratoire, sur du carbone vitreux (Baranton et Bélanger, 2005). Ces travaux et d'autres ont montré que le temps de réaction pour la formation du diazonium influe également sur le recouvrement de la surface de l'électrode (Agullo *et al.*, 2012). Ces expériences ont montré que, plus le temps d'imposition de potentiel est important, plus la surface présente un blocage important. Les résultats de nos expériences sont montrés à la section suivante. Les électrodes (papier carbone) ainsi modifiées seront utilisées pour l'analyse du plomb en solution.

3.2 Caractérisation électrochimique de l'électrode modifiée

3.2.1 Voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée en présence du couple ferricyanure/ferrocyanure de potassium

La figure 3.4 montre les voltammogrammes cycliques dans une solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ avant et après modification d'une électrode par l'acide benzylphosphonique. Le voltammogramme cyclique de l'électrode avant modification montre respectivement les pics d'oxydation et de réduction à 0,27 et 0,2 V du couple ferricyanure/ferrocyanure. Ces pics traduisent effectivement le transfert électronique entre les espèces du couple redox présent en

solution et la surface de l'électrode de carbone. Après modification de l'électrode, on observe une disparition des pics d'oxydo-réduction du voltammogramme. Ceci confirme l'effet bloquant du film organique déposé à la surface de l'électrode. Des travaux antérieurs, réalisés dans notre laboratoire avec une électrode de carbone vitreux modifiée en milieu organique, avec un film de 4-carboxyphényle ont montré que le courant du pic anodique du voltammogramme cyclique d'une solution aqueuse de ferricyanure de potassium diminuait de 3 à 0 μA (Saby et al., 1997). D'autres travaux ont également montré une disparition totale des pics de courant des voltammogrammes cycliques obtenus dans une solution aqueuse de 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ /0,1 M KCl à pH 7, après modification à potentiel constant par le 4-carboxyphényle (Baranton et Bélanger, 2005).

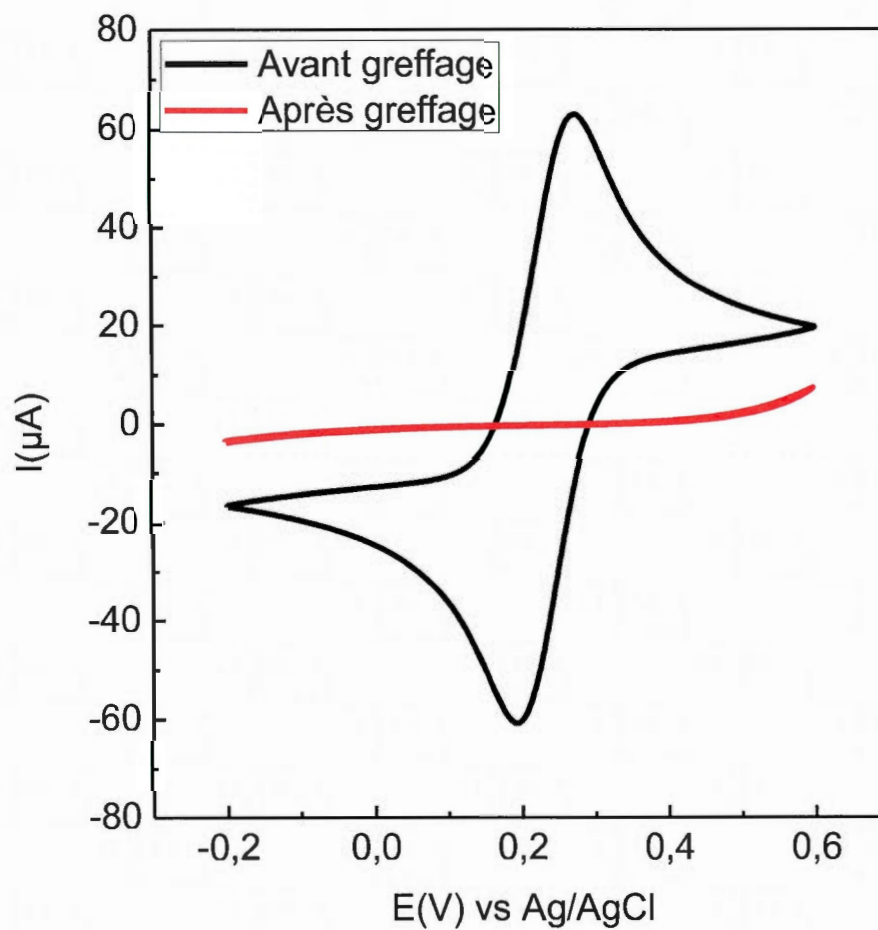


Figure 3.4 Voltammogrammes cycliques à 20 mV s^{-1} d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée par l'acide benzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) dans une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 5/5 mM/ 0,1 M KCl.

Des expériences ont également été réalisées en modifiant des électrodes par imposition d'un potentiel de réduction afin d'observer le comportement de la surface de l'électrode en fonction du potentiel appliqué (-300, 0, 300 mV). Les voltammogrammes cycliques des électrodes modifiées en imposant un potentiel de réduction plus négatif montrent un blocage plus efficace de la surface de carbone (figure 3.5), la réponse électrochimique du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ étant très atténué en courant. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de travaux récents (Baranton et Bélanger, 2005 ; Weissmann *et al.*, 2012).

Des expériences menées pour différents temps de greffage (30 et 240 s) montrent que plus le temps d'imposition du potentiel d'électrodéposition est important, plus la surface présente un blocage important (figure 3.6). Puisque l'effet bloquant et donc le recouvrement de la surface de l'électrode augmente avec le temps de réaction, cela permet de conclure dans un premier temps que, la croissance de la couche greffée par réduction électrochimique des cations diazonium générés *in situ* n'est pas autolimitée, et dans un deuxième temps, qu'il est possible de suivre de manière relative l'épaisseur de la couche en contrôlant deux paramètres de la réduction du diazonium : le potentiel appliqué et le temps de réduction. En revanche, pour le greffage sur le papier carbone un temps plus important est utilisé (600 s) parce que des travaux antérieurs au laboratoire ont montré que l'effet bloquant du film greffé n'est pas aussi important pour électrode de papier carbone modifiée (Hamouche, 1999).

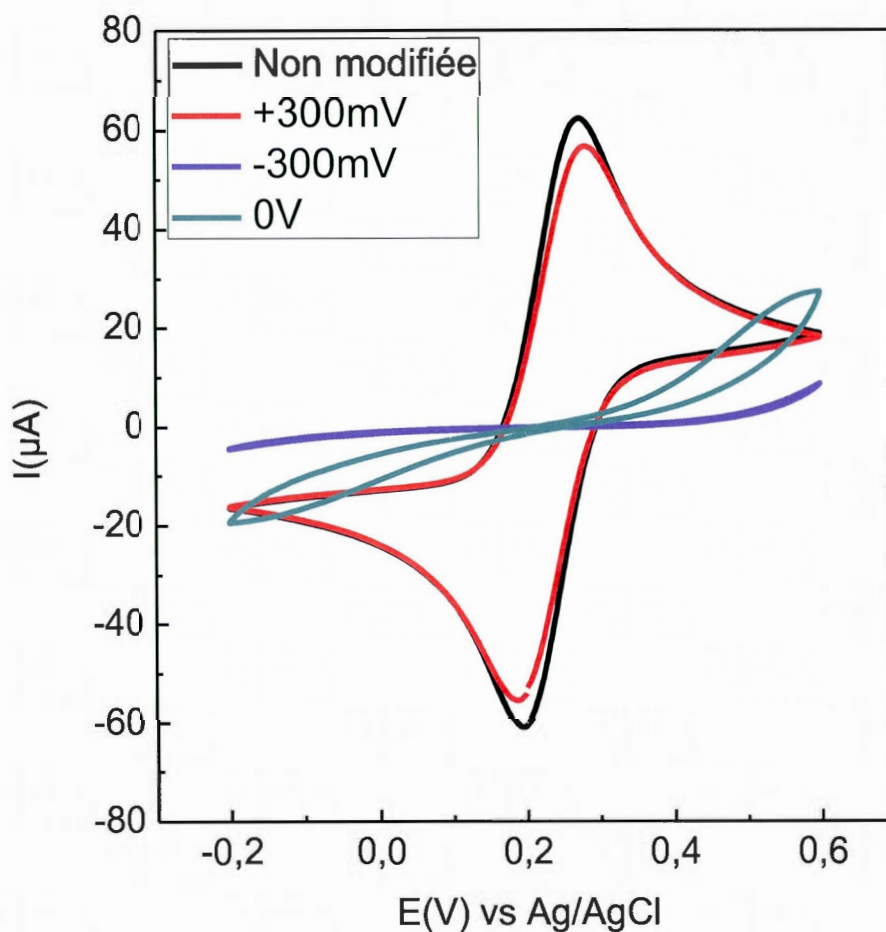


Figure 3.5 Voltammogrammes cycliques dans une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 5/5 mM/ 0,1 M KCl à 20 mV s^{-1} d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée par l'acide benzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à différents potentiels près du potentiel de pic de réduction des cations diazonium. Temps de greffage = 4 min.

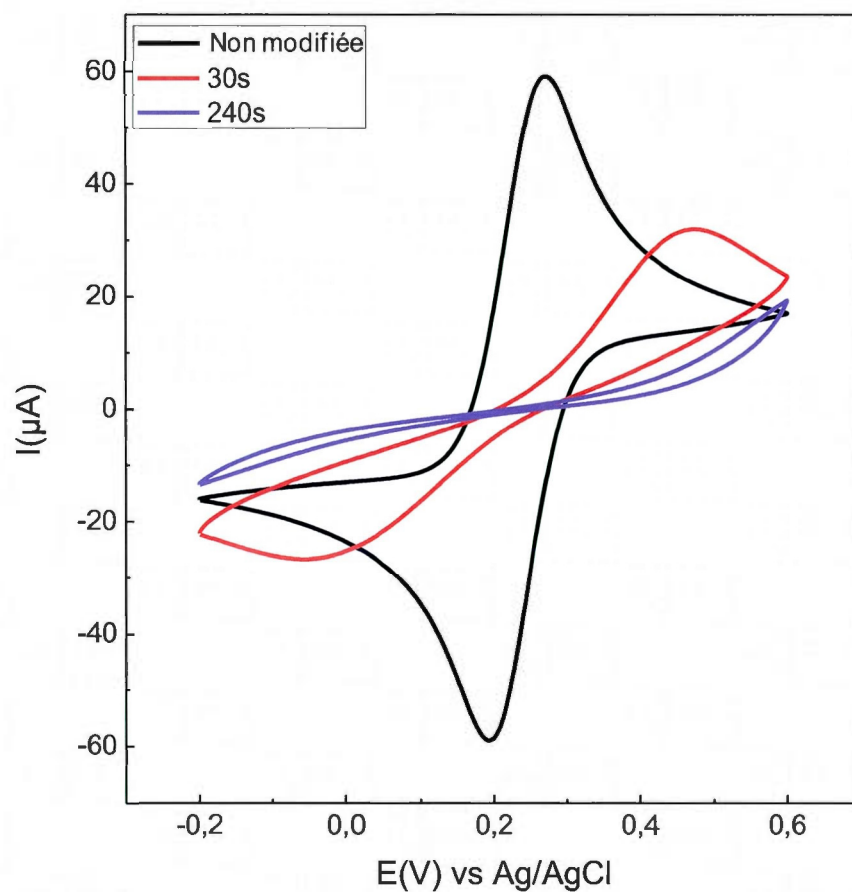


Figure 3.6 Voltammogrammes cycliques enregistrés en présence du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4-}$ (5/5 mM) en milieu aqueux KCl 0,1 M sur des électrodes de carbone vitreux non modifiées et modifiées (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) par greffage à potentiel constant (-300 mV vs Ag/AgCl), à différents temps de greffage (30 s et 240 s).

3.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode modifiée en présence du couple ferricyanure/ferrocyanure de potassium

L'effet de blocage de la couche greffée sur l'électrode de carbone vitreux a aussi été évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique dans une solution aqueuse de 0,1 M KCl en présence du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$ (5/5 mM) à pH 7 (figure 3.7). La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'obtenir des informations sur l'état de charge des groupements phosphonique greffés à la surface de l'électrode (Agullo *et al.*, 2012 ; Saby *et al.*, 1997).

Lorsqu'une électrode est en contact avec un électrolyte, le phénomène d'impédance prend naissance. La figure 3.7, en inséré, montre le circuit équivalent de Randles qui est utilisé pour représenter les processus caractéristiques observés à une interface électrode/solution (Le *et al.*, 2012 ; Saby *et al.*, 1997). Il y a l'impédance liée au transfert de charge R_{CT} et l'impédance liée à la capacité de double couche C_{DL} qui sont en parallèle. La résistance R_s entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est purement ohmique et est placée en série avec les deux premières impédances. À des fréquences élevées, la diffusion des réactifs de l'électrode peut être négligée. Cependant, elle contribue de manière significative aux basses fréquences. La diffusion ou l'impédance de Warburg W est en série avec R_{CT} mais parallèle à C_{DL} (voir le circuit équivalent à la figure 3.7). La mesure de la résistance au transfert de charge se fait à partir de la détermination du diamètre du demi-cercle obtenu lors du tracé, dans les domaines de hautes fréquences (Saby *et al.*, 1997).

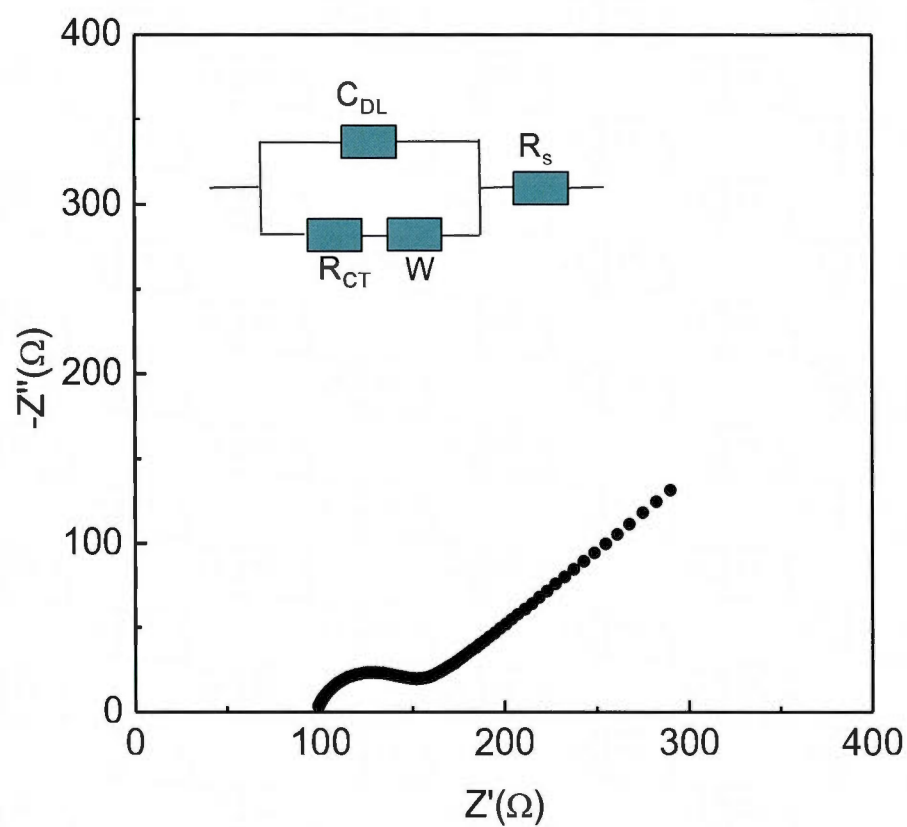


Figure 3.7 Circuit équivalent pour une simple réaction d'oxydoréduction et spectre d'impédance électrochimique d'une électrode de carbone vitreux nue dans une solution aqueuse 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ / 0,1 M KCl.

La figure 3.8 montre le diagramme de Nyquist pour une électrode non modifiée et une électrode modifiée. L'électrode non modifiée présente un demi-cercle dans les domaines de hautes fréquences caractéristique au phénomène de transfert de charge et une ligne droite à 45° dans les domaines de basses fréquences qui correspond au phénomène de diffusion semi infinie. La résistance au transfert de charge (R_{CT}) calculée à partir du diamètre du demi-cercle est de 15Ω (figure 3.8, insérée). Cette faible valeur de la résistance s'explique par la facilité du transfert électronique qui existe entre la surface de l'électrode et le couple redox ferricyanure/ferrocyanure. Le diagramme de Nyquist, obtenu pour l'électrode de carbone modifiée montre un demi-cercle incomplet dont la taille augmente appréciablement en comparaison de l'électrode non modifiée. Ce qui conduit à une valeur très élevée de la résistance au transfert de charge ($R_{CT} = 7,6 \times 10^5 \Omega$). L'évolution de la résistance au transfert de charge est en parfait accord avec les résultats obtenus par voltammétrie cyclique. L'effet de blocage de la couche greffée peut être dû à plusieurs sources. La couche greffée agit comme barrière physique de la couche greffée qui empêche le transfert électronique entre la surface de l'électrode et la sonde électrochimique $Fe(CN)_6^{-3/-4}$. De plus, la répulsion électrostatique entre le groupement terminal du composé greffé (l'acide benzylphosphonique), qui serait chargé négativement puisque partiellement ou totalement déprotoné selon le pH, et la sonde électrochimique limite également le transfert électronique.

L'influence de l'effet électrostatique évoqué plus haut, a été plus largement étudiée en faisant varier le pH de la solution contenant le couple ferri/ferrocyanure entre 2 et 10 dans le but de déterminer le pK_a apparent du groupement greffé. Ces études ont été déjà réalisées par Saby et coll. sur des surfaces de carbone vitreux mais modifiées par des groupements carboxyphényle, et ils ont pu déterminer le pK_a apparent du groupement greffé (Saby *et al.*, 1997).

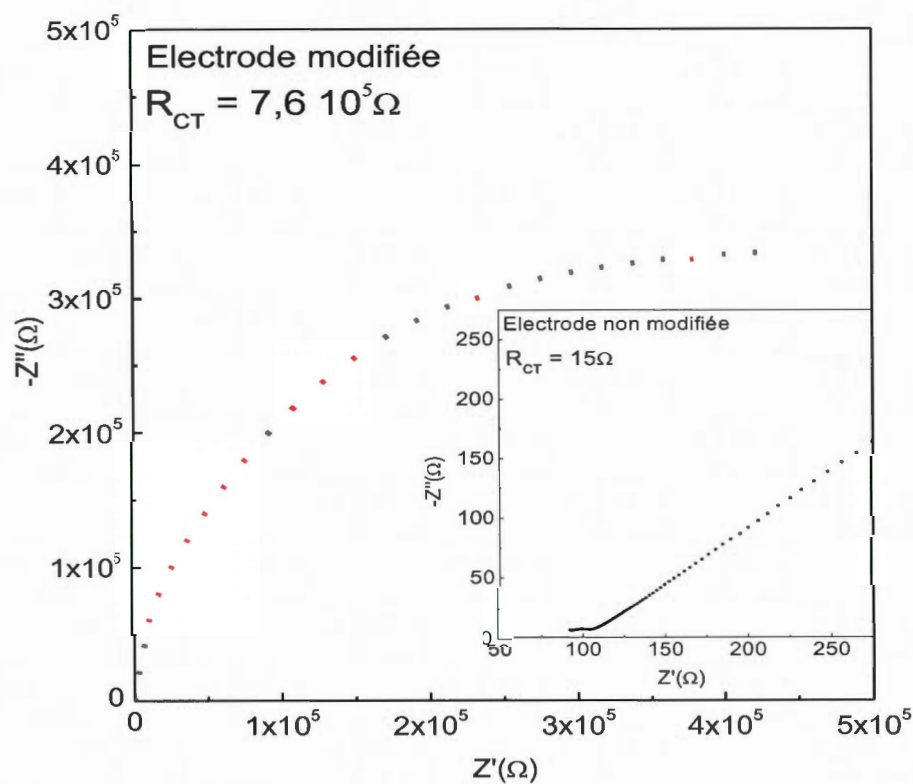


Figure 3.8 Représentation de Nyquist de la spectroscopie d'impédance électrochimique d'une électrode de carbone vitreux modifiée dans une solution aqueuse 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ / 0,1 M KCl, pH 7, d'une électrode de carbone nue (en inséré) et d'une électrode modifiée par l'acide benzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M). $E = -300$ mV (par rapport à $E_{\text{pic}} = 0$ V), $t = 240$ s.

Les diagrammes de Nyquist obtenus (figure 3.9) montrent une augmentation de la largeur du demi-cercle, donc une augmentation la résistance au transfert de charge de l'électrode modifiée lorsque le pH de la solution de ferricyanure/ferrocyanure augmente. Ceci est aussi représenté à la figure 3.11 qui montre la variation du logarithme de la résistance au transfert de charge en fonction du pH. Ces résultats montrent que le pH de la solution électrolytique joue un rôle important dans le transfert de charge. L'acide benzylphosphonique est un diacide et possède deux valeurs de pK_a qui sont 2,03 et 7,51 (Stone *et al.*, 2001). À un pH neutre ou autour de 7, le groupement acide est partiellement protoné, ce qui induit les effets répulsifs entre la sonde électrochimique et le groupement acide $-PO_3H$. En revanche, le groupement phosphonique est totalement ionisé à des pH très élevés (> 9) (figure 3.10). Dans ce dernier cas, les charges négatives du groupement phosphonique créent une barrière à la sonde électrochimique ($Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$) par répulsion électrostatique qui explique la valeur élevée de R_{CT} observée à partir du diagramme de Nyquist.

Les valeurs de la variation de la résistance au transfert de charge (R_{CT}) ont été utilisées pour la détermination de la valeur du pK_{a2} apparent de l'acide benzylphosphonique greffé (figure 3.11) à la surface du carbone vitreux. Cette valeur de 8 qui correspond au point d'inflexion sur la courbe de $\log R_{CT}$ vs pH est légèrement supérieure mais quand même en bon accord à celle trouvée pour le composé dilué en phase aqueuse ($pK_{a2} = 7,51$). La valeur de pK_{a1} de l'acide benzylphosphonique greffé ne peut être estimée avec une très grande précision parce que des données à pH faibles ne sont pas disponibles mais serait approximativement de l'ordre de 2. Cette méthode a déjà été utilisée pour la détermination du pK_a apparent des composés greffés (Breton et Bélanger, 2008 ; Kieffer, 1975 ; Saby *et al.*, 1997). Dans le cas du greffage du groupement 4-sulfophényle, le pK_a apparent mesuré ($pK_a = 0,5$) est très proche du pK_a de l'acide benzènesulfonique dilué en solution aqueuse (Kieffer, 1975). En général, la valeur de pK_a apparent d'une molécule greffée est en bon accord avec celle de l'espèce en solution bien que de légers écarts soient notés.

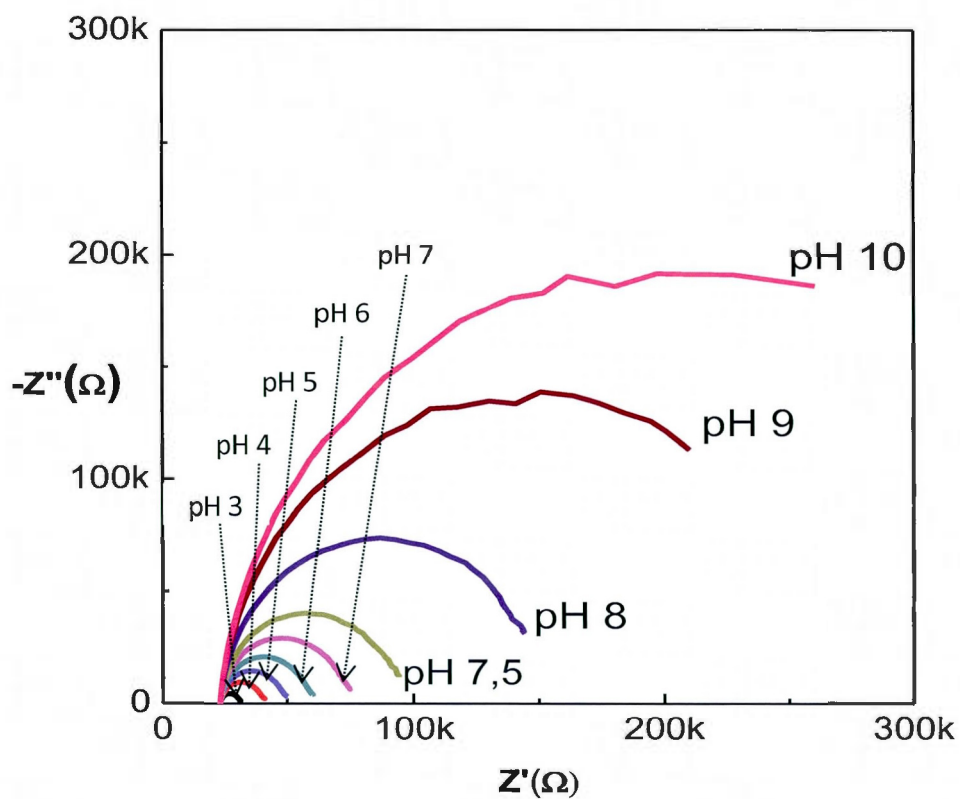


Figure 3.9 Représentation de Nyquist des spectres d'impédance électrochimique dans une solution aqueuse 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ à différentes valeurs de pH d'une électrode de carbone vitreux modifiée par l'acide benzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M).

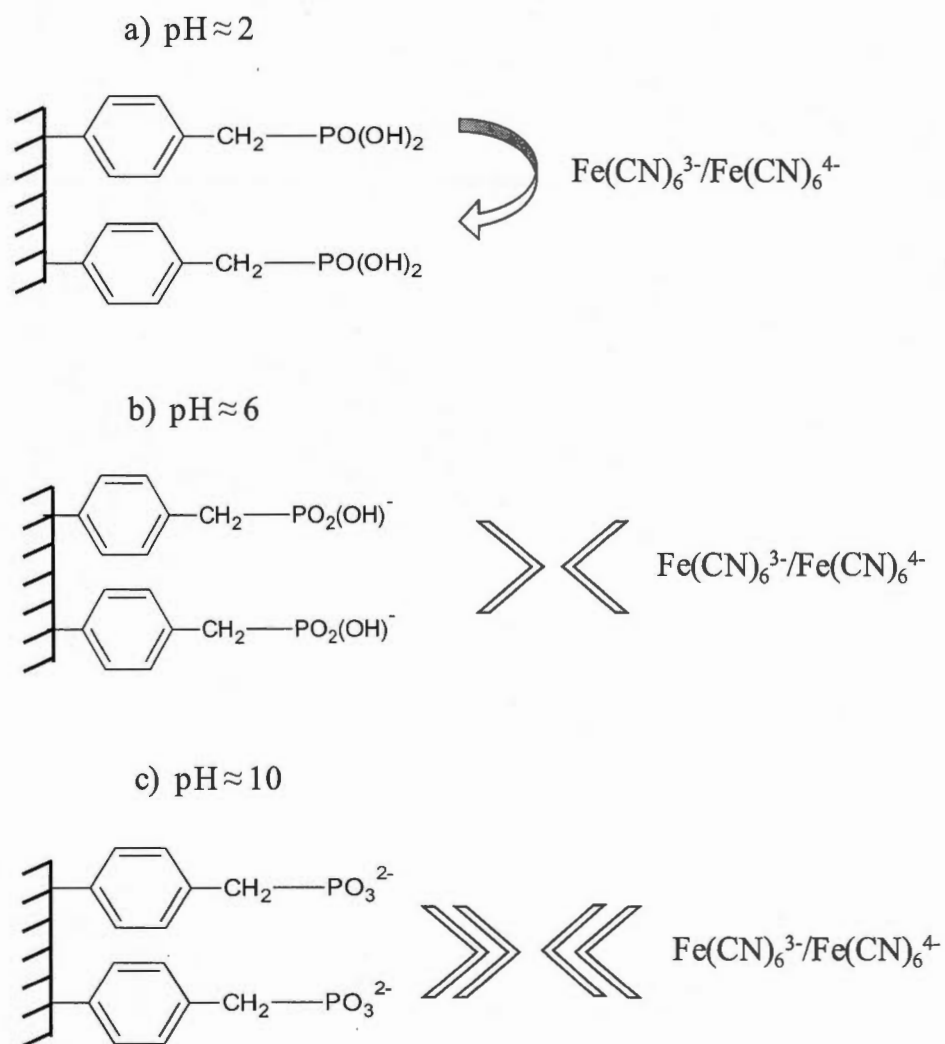


Figure 3.10 Schéma de l'effet barrière de l'acide benzylphosphonique greffé sur du carbone vitreux en contact avec plusieurs milieux à différents pH.

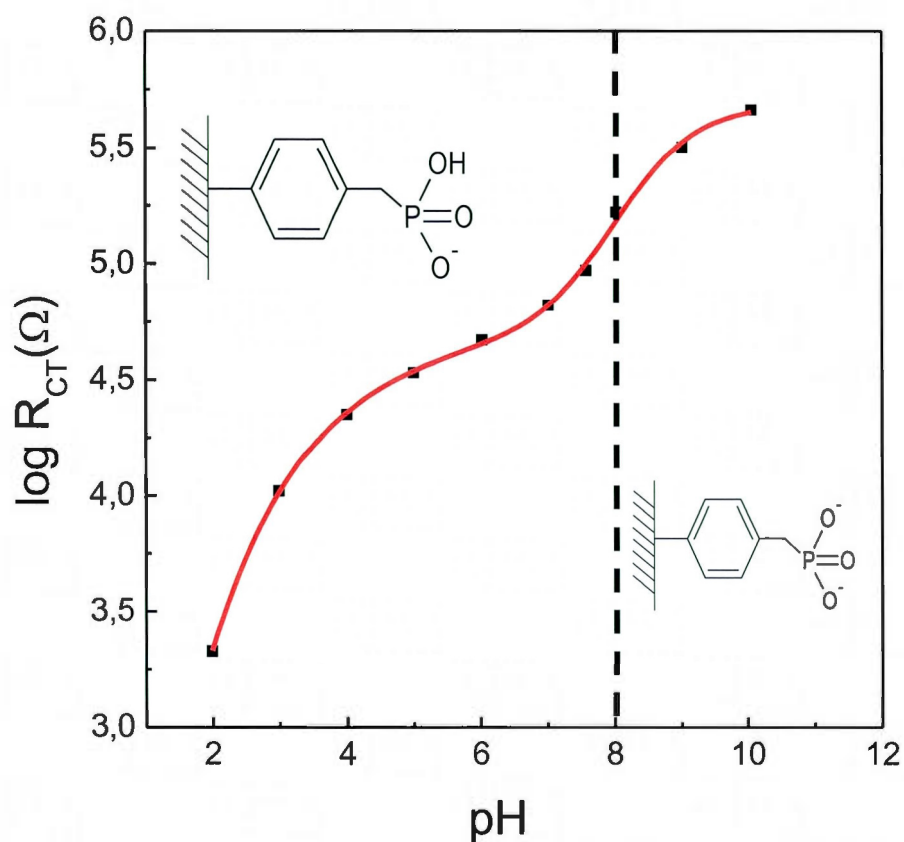


Figure 3.11 Variation de la résistance au transfert de charge d'une électrode de carbone vitreux modifiée par l'acide benzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) dans une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 5 mM/ 0,1 M KCl à différents pH.

3.3 Caractérisation des électrodes modifiées par la spectroscopie du photoélectron X (SPX)

Des mesures SPX ont été effectuées dans le but de caractériser la surface des électrodes de carbone vitreux après leur modification par réduction électrochimique des cations diazonium. Les spectres de survol pris entre 0 et 1100 eV pour une électrode de carbone non modifiée et modifiée par l'acide benzylphosphonique (ABP) sont représentés à la figure 3.12. Le spectre de survol de l'électrode non modifiée (figure 3.12) montre les pics caractéristiques du carbone C 1s et de l'oxygène O 1s à des énergies de liaison respectives 285 eV et 530 eV. Ces pics sont aussi présents sur le spectre de l'électrode modifiée (figure 3.12). Cette figure montre également la présence de nouveaux pics à 133 (P 2p), 188 (P 2s) et 400 eV (N 1s) qui sont causés par la réaction de modification car ils sont absents pour l'électrode non modifiée (figure 3.12). La présence de ces nouveaux pics signifie que le greffage de l'acide benzylphosphonique a bien été réalisé sur le carbone vitreux. Le pic N 1s à 400 eV est généralement observé consécutivement à la modification des surfaces carbonées avec les cations diazonium (Saby *et al.*, 1997).

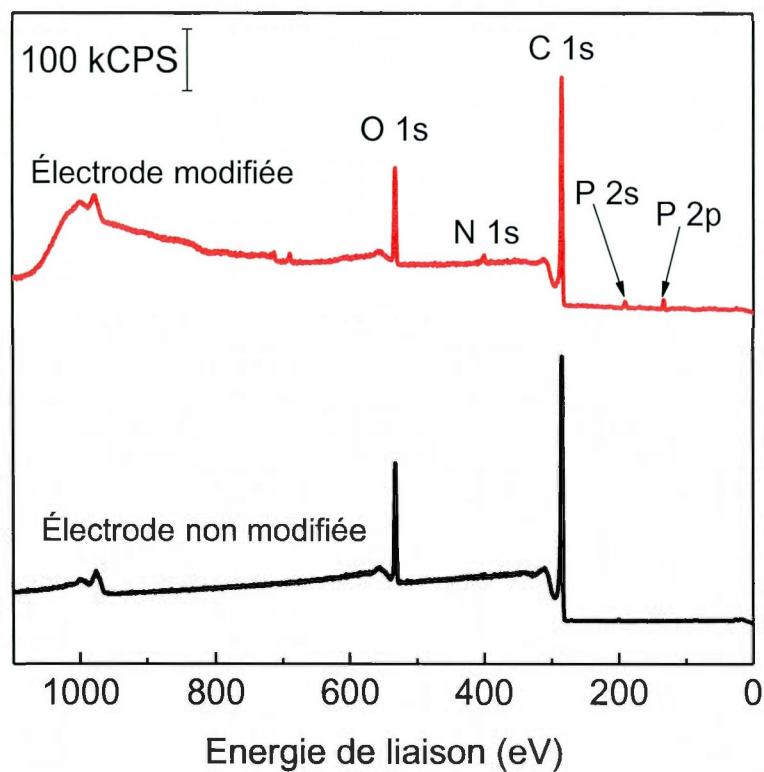


Figure 3.12 Spectre SPX des électrodes de carbone vitreux non modifiée et modifiée dans une solution de 1 mM de cations benzylphosphonates diazonium (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) pendant 4 min. à -300 mV (par rapport à $E_{\text{pic}} = 0$ V).

Afin d'obtenir plus d'informations sur la nature des espèces greffées à la surface des électrodes, des spectres SPX détaillés ont été obtenus. Les spectres de cœur 2p du phosphore et 1s de l'azote sont représentés respectivement aux figures 3.13 et 3.14. Le greffage du groupement acide benzylphosphonique est confirmé par la présence d'un pic P 2p vers 133 eV (figure 3.13). L'ajustement de ce pic fait apparaître deux composants localisés à 133 et 134 eV (voir annexe A). La valeur 134 eV correspond à la protonation totale du groupement acide phosphonique, et 133 eV semble indiquée la présence des groupements déprotonés tels que -HPO_3^- ou -PO_3^{2-} (Keszthelyi *et al.*, 2006). Normalement, les niveaux 2p donnent des doublets $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$ mais il est impossible de les distinguer ici parce qu'ils sont très rapprochés ($\Delta E = 0.84$ eV).

La figure 3.14 présente le spectre de niveau de cœur de l'azote N 1s qui montre deux composantes (voir annexe A). Le pic aux alentours de 399,6 eV est attribué à la présence de ponts azoïques. (C-N=N-C) avec une concentration atomique de 1.4 %. Celui observé à 401,9 eV est attribué à -NH_3^+ avec une concentration atomique de 0.5 %.

Le tableau 3.1 donne la composition atomique de la surface modifiée en se basant sur les analyses des spectres détaillés.

Tableau 3.1 Composition atomique de la surface du carbone vitreux modifié par la réduction électrochimique des cations diazonium générés in-situ.

Concentration atomique (%)				
C 1s (285 eV)	O 1s (530 eV)	P 2p (133 eV)	N 1s (400 eV)	
			-N=N- (399,6 eV)	-NH ₃ ⁺ (401,9 eV)
78,6	16,6	2,9	1,4	0,5

Les valeurs de concentration de P 2p et de N 1s obtenues indiquent que le processus de greffage représenté à la figure 3.2 est celui qui est bel et bien favorisé, bien que d'autres structures soient envisageables à la surface de l'électrode de carbone (voir figure 3.15) (Baranton et Bélanger, 2005).

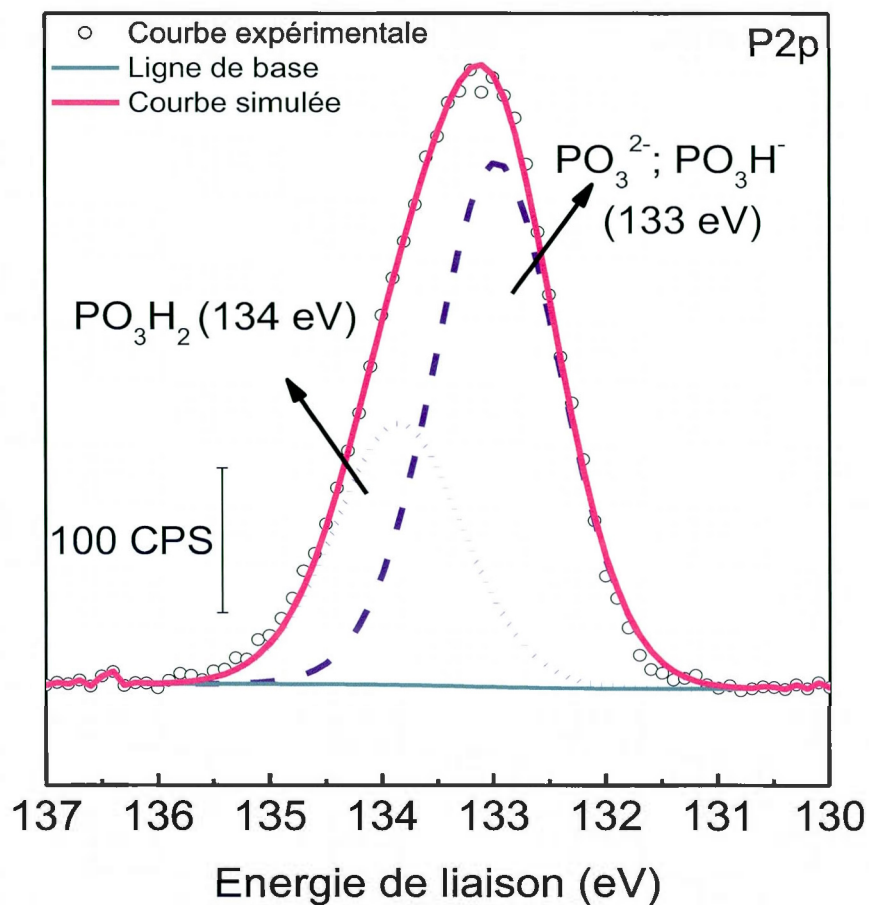


Figure 3.13 Spectre SPX détaillé du niveau P 2p d'une électrode de carbone vitreux modifiée à partir d'une solution de 1 mM de ${}^+\text{N}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$ (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à -300 mV (par rapport à $E_{\text{pic}} = 0$ V) pendant 4 min.

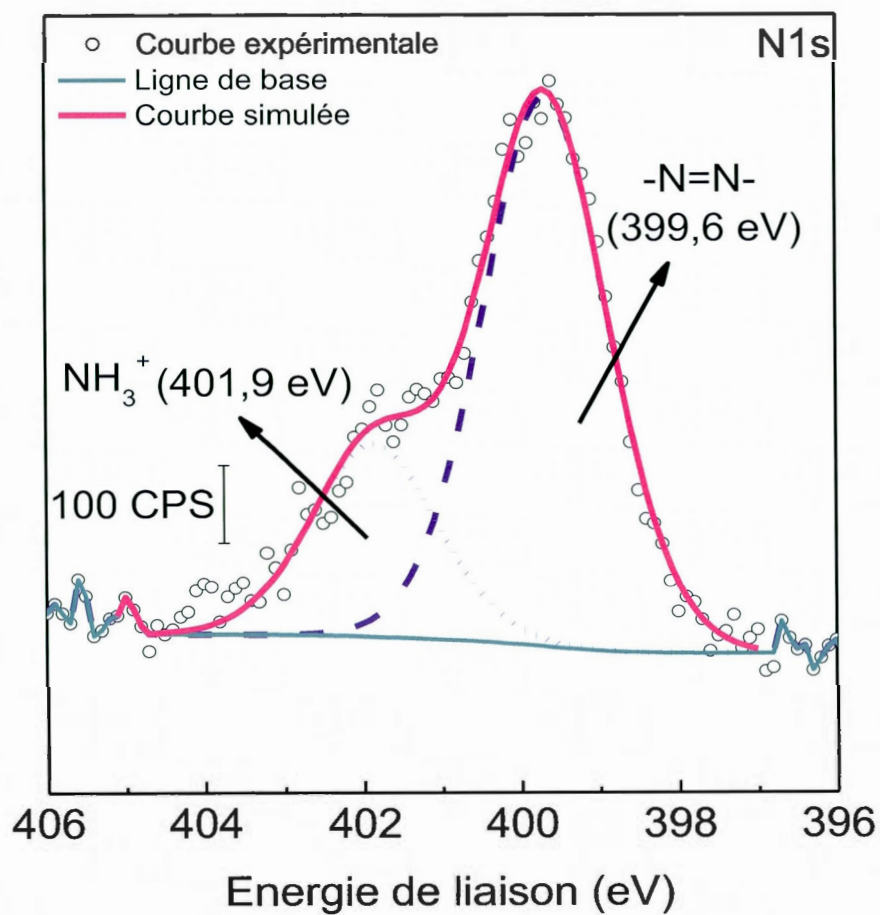


Figure 3.14 Spectre SPX détaillé du niveau N 1s d'une électrode de carbone vitreux modifiée à partir d'une solution de 1 mM de $^+\text{N}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$ (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à -300 mV (par rapport à $E_{\text{pic}} = 0$ V) pendant 4 min.

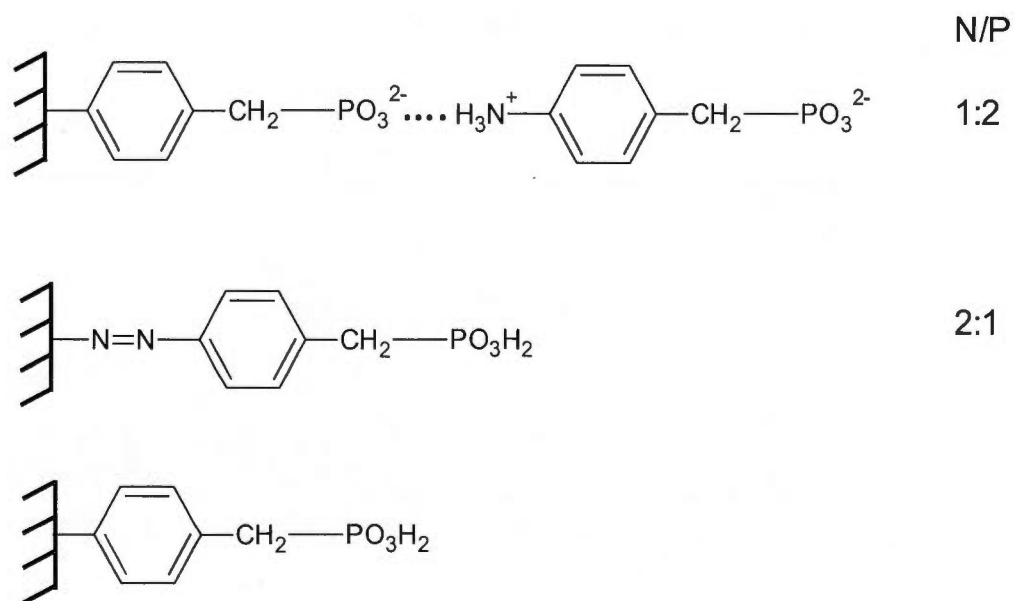


Figure 3.15 Schéma de structures possibles à la surface de l'électrode de carbone modifiée par réduction de cations diazonium.

CHAPITRE IV

MODIFICATION DES ELECTRODES DE CARBONE PAR OXYDATION D'AMINE

4.1 Préparation de l'électrode de carbone

4.1.1 Potentiel d'électrodéposition

La modification électrochimique d'une électrode de carbone vitreux a été réalisée dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (0,05 M H_2SO_4) contenant 1 mM d'amine (acide 4-aminobenzylphosphonique noté 4-ABPA). Le greffage est réalisé dans 20 mL de cette solution, préalablement dégazée sous flux d'azote pendant 20 min.

Dans un premier temps, le potentiel de l'oxydation de l'amine a été déterminé par voltammétrie cyclique. Le balayage a été réalisé de 0,5 à 1,23 V à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . La figure 4.1 montre un pic d'oxydation irréversible à 0,93 V. Lors des cycles suivants, on peut noter la diminution progressive du courant de pic et un déplacement du potentiel de pic vers les potentiels positifs. Après le 20^{ème} cycle, la vague d'oxydation observée au 1^{er} cycle a presque disparue. Ceci indique la formation d'un revêtement à la surface de l'électrode qui bloque l'oxydation supplémentaire de l'amine en solution. Ce même phénomène a été observé par d'autres chercheurs lors de la modification de surface de l'électrode de carbone vitreux par oxydation d'une amine aromatique (Li, Wan et Sun, 2004 ; Yang, Liu et Dong, 2005).

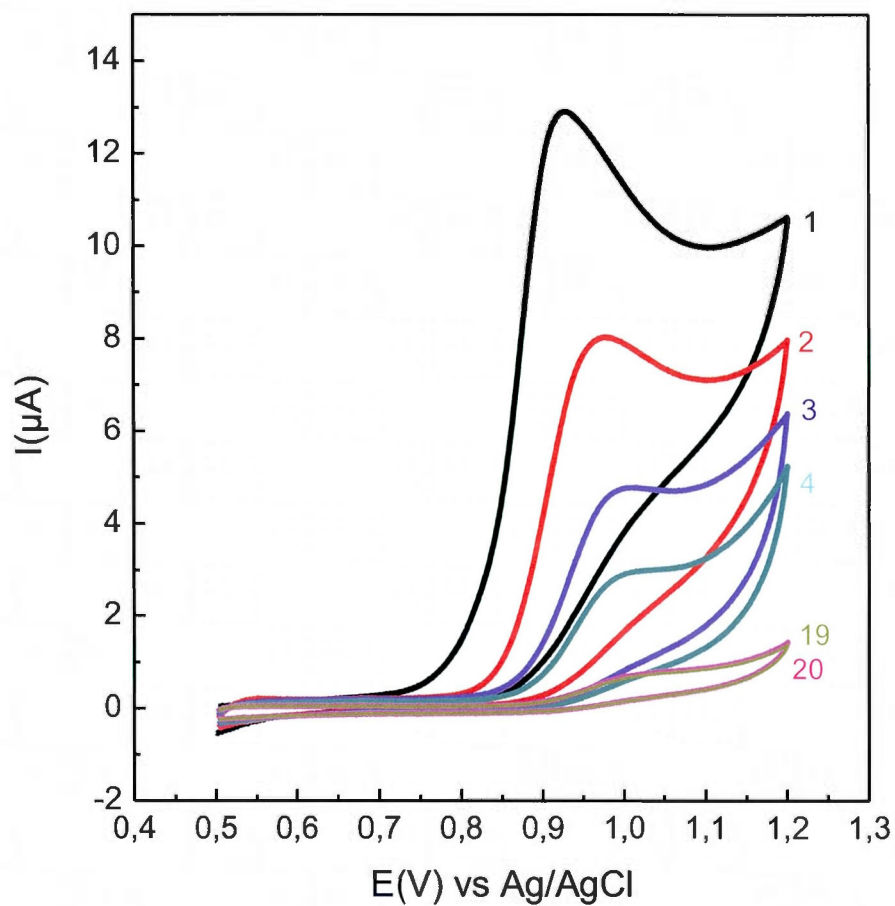


Figure 4.1 Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux dans une solution aqueuse d'acide contenant 1 mM d'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M). Du haut en bas : 1^{er}, 2^{ème}, 3^{ème}, 4^{ème}, 19^{ème} et 20^{ème} cycles. Vitesse de balayage : 10 mVs^{-1} .

Le processus d'oxydation du 4-ABPA et du greffage sur le carbone vitreux est montré à la figure 4.2.

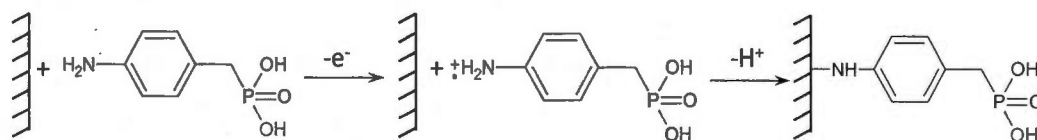


Figure 4.2 Schéma du greffage de l'acide 4-aminobenzylphosphonique à la surface du carbone vitreux.

La modification à potentiel constant, qui est une technique très utilisée permet d'obtenir des couches greffées homogènes sur des matériaux solides massifs. Afin d'étudier l'influence du potentiel d'électrodéposition sur le greffage, des mesures par imposition du potentiel d'oxydation de part et d'autre du pic d'oxydation ($E_{\text{pic}} - 0,3\text{V}$, $E_{\text{pic}} = 0,93\text{ V}$ et $E_{\text{pic}} + 0,3\text{ V}$) ont été réalisées.

4.1.2 Temps d'électrodéposition

La figure 4.3 montre une diminution rapide du courant au cours des 25 premières secondes de la réaction. Cette période correspond au greffage des toutes premières molécules à la surface de l'électrode. À partir de 50 s, le courant décroît plus lentement en tendant vers un plateau. Cela signifie que la déposition du film organique devient de plus en plus importante, que l'oxydation d'autres molécules d'amine en solution est plus difficile après 4 min.

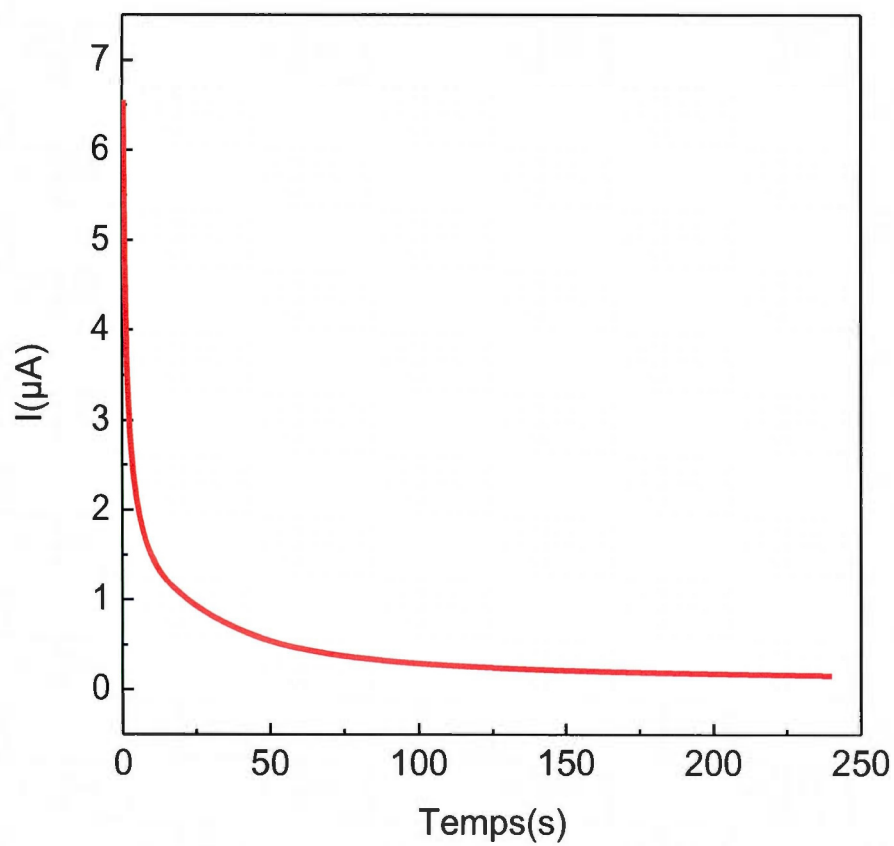


Figure 4.3 Variation du courant avec le temps lors de l'oxydation électrochimique à 1,23 V d'une solution aqueuse d'acide contenant 1 mM d'amine (4-ABPA 19,7mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) sur une électrode de carbone vitreux pendant 240 s.

4.2 Caractérisation électrochimique de l'électrode modifiée

4.2.1 Voltammétrie cyclique de l'électrode modifiée en présence du couple ferricyanure /ferrocyanure de potassium

La figure 4.4 montre le voltammogramme cyclique avant modification qui laisse apparaître les pics réversibles d'oxydo-réduction du couple ferricyanure/ferrocyanure. Ces pics traduisent effectivement le transfert électronique entre le couple présent en solution et la surface de l'électrode de carbone (figure 4.4, voltammogramme en noir). Après modification, on peut constater une diminution considérable des pics réversibles d'oxydo-réduction. Ceci confirme l'effet passivant du film organique électrodéposé à la surface de l'électrode de carbone (figure 4.4, voltammogramme en rouge).

Les greffages réalisés par imposition d'un potentiel d'oxydation ont été effectués dans le but d'observer l'effet du potentiel sur le taux de greffage. Le voltammogramme cyclique obtenu pour l'électrode modifiée, en imposant le potentiel d'oxydation le plus positif montre un blocage plus efficace de la surface de carbone (figure 4.5), la réponse électrochimique du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ étant très atténué. Ce blocage est évidemment dû au film organique déposé qui crée une barrière à la sonde électrochimique $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en solution. Au potentiel de pic (0,93 V), l'effet passivant est moins important mais il est pratiquement inexistant à un potentiel précédant le pic d'oxydation (0,63 V).

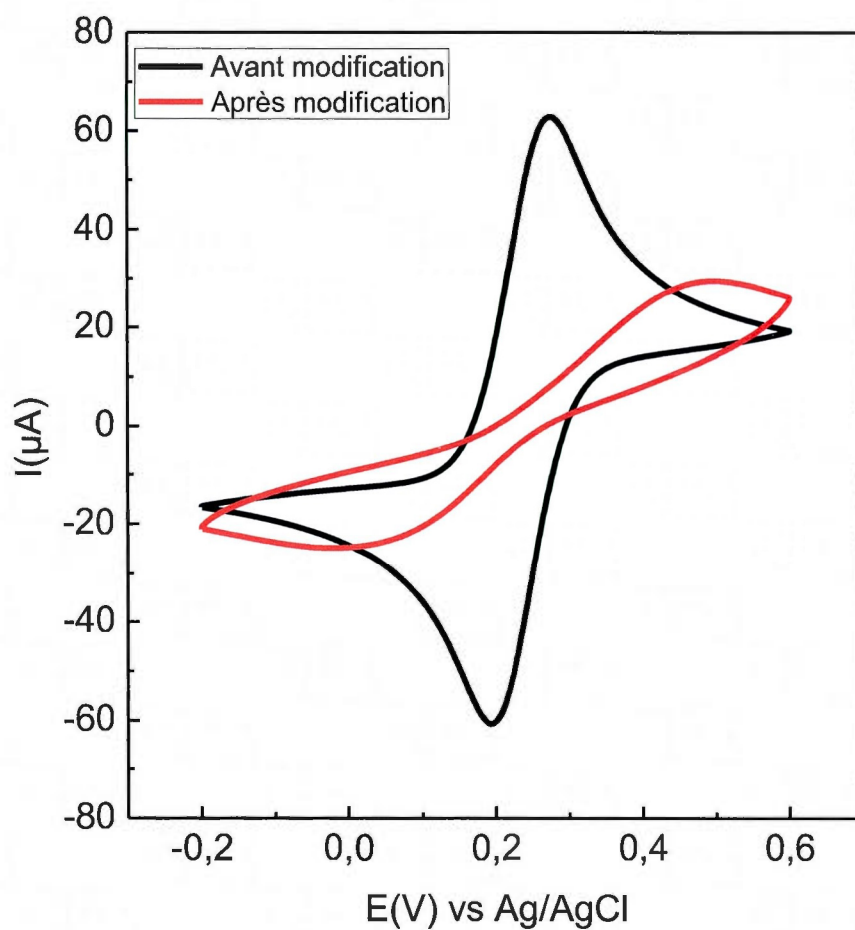


Figure 4.4 Voltammogrammes cycliques à 20 mV s^{-1} d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée par l'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) dans une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 5/5 mM/ 0,1 M KCl, pH 7.

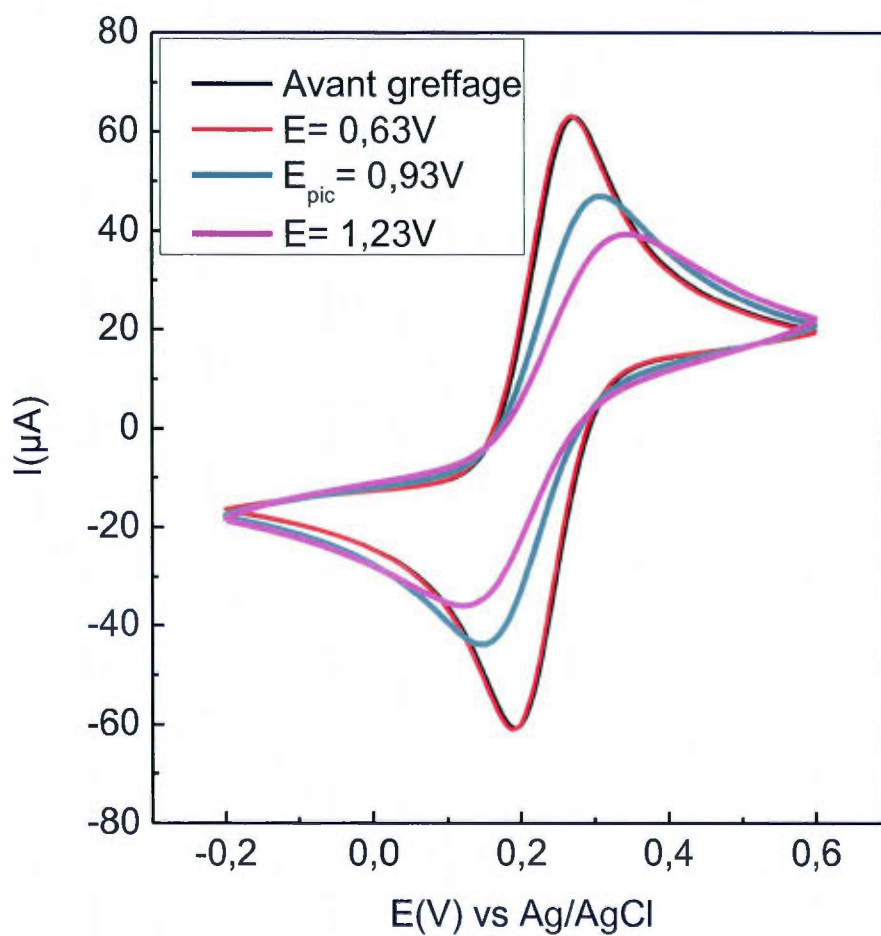


Figure 4.5 Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée par l'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) dans une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 5/5 mM/ 0,1 M KCl à différents potentiels autour du potentiel de pic, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

4.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode modifiée en présence du couple ferricyanure/ferrocyanure de potassium

L'effet de blocage, de la couche greffée sur l'électrode de carbone vitreux a aussi été évalué par spectroscopie d'impédance électrochimique dans une solution aqueuse de 0,1 M KCl en présence du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ (5/5 mM) à pH 7, comme dans le cas de la modification par réduction électrochimique des cations diazonium.

La figure 4.6 montre que pour l'électrode de carbone vitreux non modifiée, la résistance au transfert de charge (R_{CT}) mesurée à partir du diamètre du demi-cercle est de 15 Ω (figure 4.6, insérée). Cette faible valeur de la résistance s'explique par la facilité du transfert électronique qui existe entre la surface de l'électrode et le couple redox ferricyanure/ferrocyanure. Le diagramme de Nyquist, obtenu pour l'électrode de carbone modifiée (figure 4.6) montre une valeur plus grande de la résistance au transfert de charge ($R_{CT} = 8151 \Omega$). Cela représente une croissance significative à comparer à la valeur obtenue pour une électrode nue. Ces valeurs sont en parfait accord avec les résultats obtenus par voltammétrie cyclique. Les sources de l'effet de blocage de la couche greffée sont multiples. Il peut s'agir du rôle de barrière physique de la couche greffée qui empêche le transfert électronique entre la surface de l'électrode et la sonde électrochimique $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ et de la répulsion électrostatique entre le groupement terminal du composé greffé (l'acide 4-aminobenzylphosphonate) et la sonde électrochimique.

L'influence de l'effet électrostatique évoqué, a été aussi en faisant varier le pH de la solution contenant la sonde électrochimique entre 2 et 12 afin de déterminer le pK_a apparent du groupement greffé (figure 4.9).

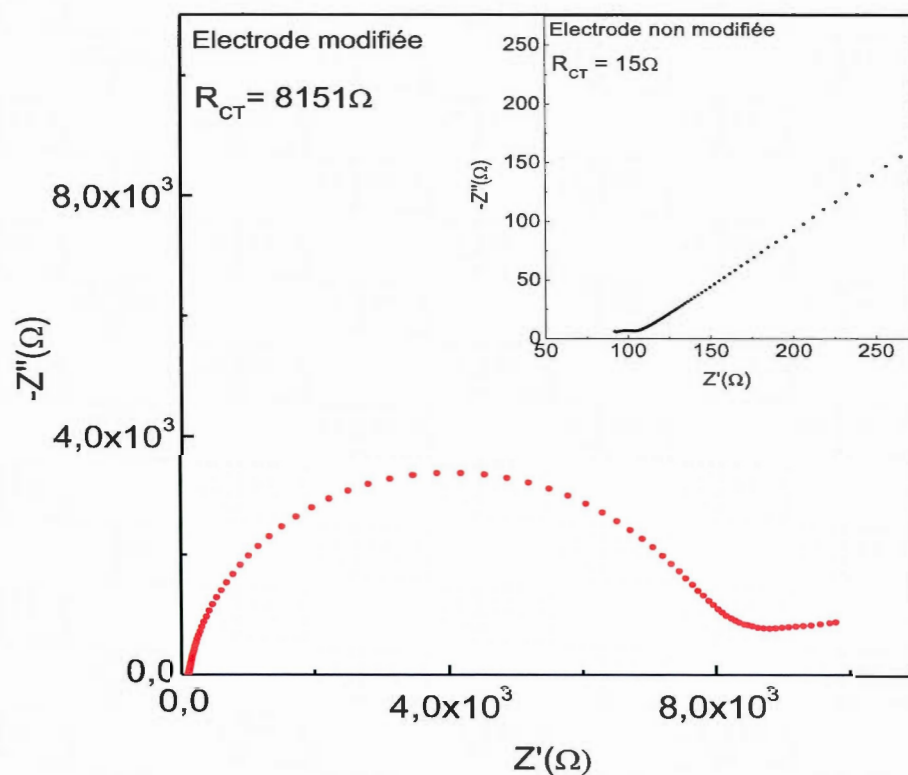


Figure 4.6 Représentation de Nyquist des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique d'une électrode de carbone non modifiée (figure insérée) et d'une électrode modifiée par l'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) dans une solution aqueuse 5 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ / 0,1 M KCl, pH 7.

Les diagrammes de Nyquist de la figure 4.7 montrent que la dimension du demi-cercle et donc de la résistance au transfert de charge de l'électrode modifiée augmentent avec le pH de la solution de ferricyanure/ferrocyanure. Cette augmentation est principalement liée au comportement du groupement phosphonique qui se déprotone graduellement quand le pH de la solution augmente, créant ainsi les effets répulsifs entre le groupement phosphonate et la sonde électrochimique $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ en solution (figure 4.8). L'étude de l'effet du pH s'est faite entre 2 et 12 et l'on a pu estimer la valeur du pK_{a2} apparent du groupement phosphonique greffé ($\text{pK}_{a2} = 9,2$), à partir de la courbe obtenue à la figure 4.9.

Les courbes obtenues par greffage avec le diazonium et par oxydation d'amine (figures 3.11 et 4.9), lors de la détermination des différents pK_a des groupements greffés sont quasiment superposables, elles ont pratiquement toutes deux la même allure, la seule différence provient des points d'inflexion qui ne coïncident pas. Et cela va conduire de manière conséquente à une différence des valeurs du pK_{a2} , qui sont tout de même légèrement proches (9,2 et 8 pour le film greffé à partir des cations diazonium) comparables avec celle du composé dilué en solution aqueuse déterminée (Stone *et al.*, 2001). La valeur plus élevée du pK_{a2} apparent pour le film greffé par oxydation d'une amine est probablement due à la formation de la liaison C–N entre le composé et la surface de l'électrode.

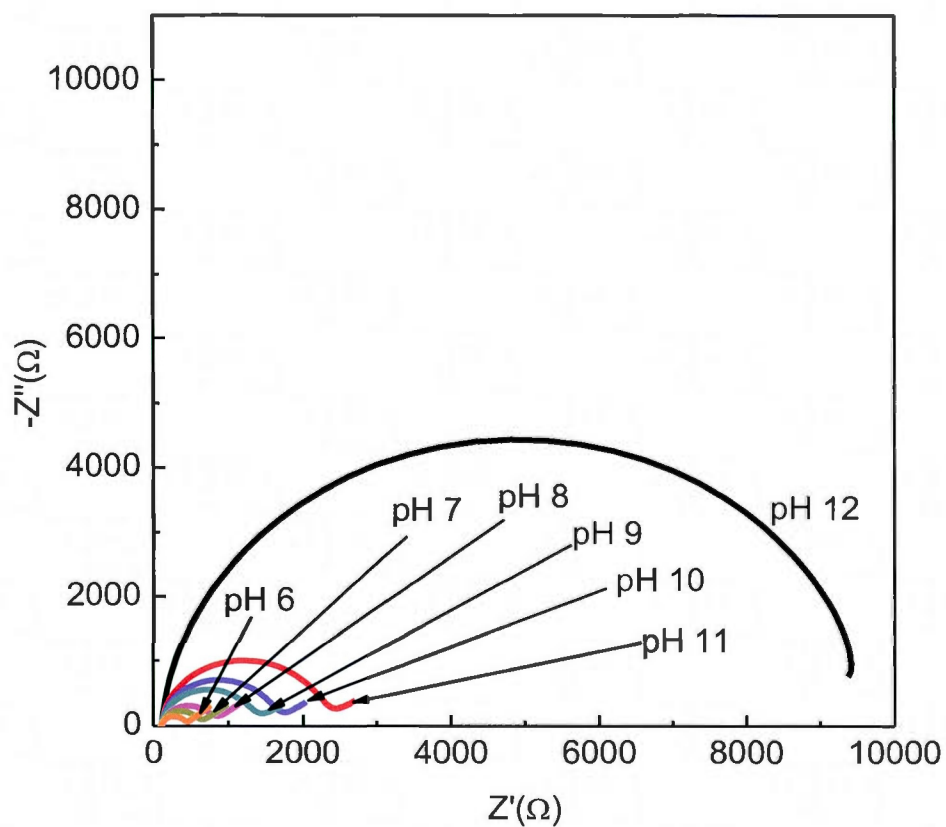
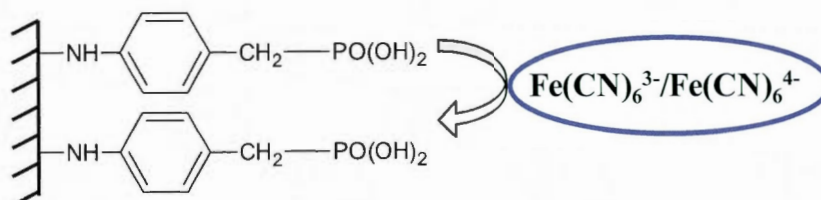
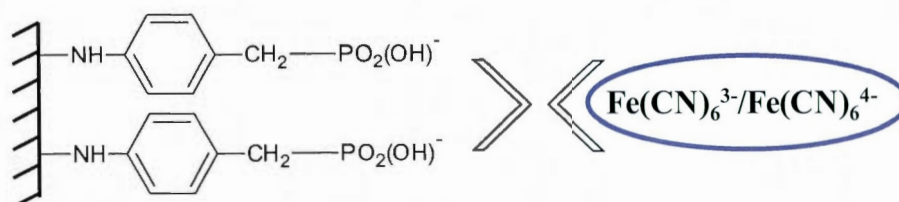


Figure 4.7 Diagramme de Nyquist des mesures de spectroscopies d'impédance électrochimique dans une solution aqueuse 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ à différentes valeurs de pH d'une électrode de carbone vitreux modifiée (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M).

a) Dans une solution HCl ($\text{pH} \ll \text{pK}_{a1}$)



b) Dans une solution $2 < \text{pH} < 9.2$



c) Dans une solution NaOH ($\text{pH} \gg \text{pK}_{a2}$)

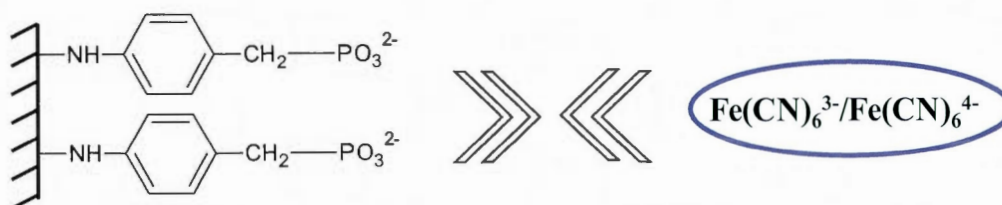


Figure 4.8 Schéma de structure de surface de l'électrode de carbone vitreux modifiée par une couche d'acide 4-aminobenzylphosphonique et la réponse de la sonde électrochimique à différents pH de la solution.

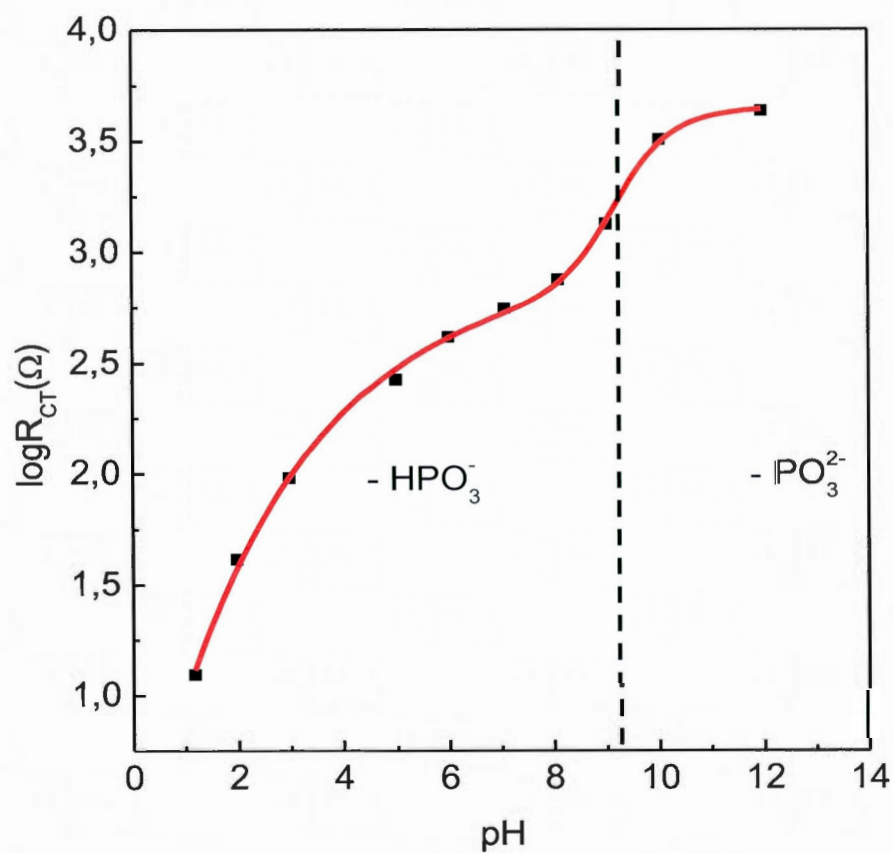


Figure 4.9 Variation de la résistance au transfert de charge d'une électrode de carbone vitreux modifiée par oxydation d'amine (4-ABPA 19,7 mg, H_2SO_4 0,05 M dans 100 mL H_2O) dans une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 5/5 mM/0,1 M KCl à différents pHs.

4.3 Caractérisation des électrodes modifiées par la spectroscopie du photoélectron X (SPX)

La surface des électrodes de carbone après modification par oxydation d'amine a été caractérisée par des analyses SPX. Les spectres en survol pris entre 0 et 1100 eV pour une électrode de carbone non modifiée et modifiée par le 4-ABPA sont représentés à la figure 4.10. Le spectre en survol de l'électrode non modifiée montre les pics caractéristiques du carbone C 1s et de l'oxygène O 1s à des énergies de liaison respectives 285 eV et 532 eV. Ces pics sont aussi présents sur le spectre de l'électrode modifiée (figure 4.10). Cette figure montre également la présence de nouveaux pics à 133 (P 2p), 188 (P 2s) et 400 eV (N 1s) qui confirment la déposition d'un film suite à l'oxydation électrochimique de l'amine. L'intensité de ce dernier est relativement élevée par rapport à celui observé lors de la modification par les cations diazonium, (voir figure 3.12). Le pic N 1s observé à 400 eV sur le spectre en survol est préférentiellement attribué à la présence des liaisons C-N à la surface de l'électrode, consécutivement à la modification des surfaces carbonées par l'amine car ce pic n'est pas observé pour l'électrode non modifiée (Li, Wan et Sun, 2004 ; Yang, Liu et Dong, 2005).

Les figures 4.11 à 4.13 présentent les spectres de cœur pour les niveaux C 1s (figure 4.11), P 2p (figure 4.12) et N 1s (figure 4.13). Le spectre SPX détaillé du niveau C 1s présenté à la figure 4.11 montre trois principaux pics. Celui observé à 284 eV correspond aux liaisons C-C. La présence de la liaison C-N à la surface de l'électrode est confirmée par le pic à 285,7 eV, il inclut aussi le groupement -CH_2 (Kieffer, 1975). Le dernier pic observé à 288 eV caractérise les groupements C=O et C-O présents à la surface du carbone. Ceci est en accord avec les travaux de Baranton et Bélanger (Baranton et Bélanger, 2005). Le spectre de cœur du niveau P 2p peut être très bien ajusté avec en deux composantes (figure 4.12). L'une des composante observée à 134 eV semble indiquée que le groupement acide phosphonique est entièrement protoné et l'autre pic qui apparaît à 133 eV indique la déprotonation du groupe phosphonique sous la forme -PO_3^{2-} ou -HPO_3^- (Keszthelyi *et al.*, 2006). L'ajustement de spectre de cœur N 1s laisse apparaître deux pics (voir annexe B). Celui localisé à 399,6 eV correspond au groupe NH qui indique la présence de la liaison C(substrat)-NH-C(film greffé)

à la surface du carbone vitreux, et l'autre à 401,9 eV est attribué au groupement NH_3^+ , avec une concentration atomique plus faible (figure 4.13) (voir annexe B). Un résultat similaire, concernant l'ajustement du spectre N 1s a été déjà observé par d'autres chercheurs lors de la modification de surface de carbone par oxydation d'une amine. (Yang, Liu et Dong, 2005).

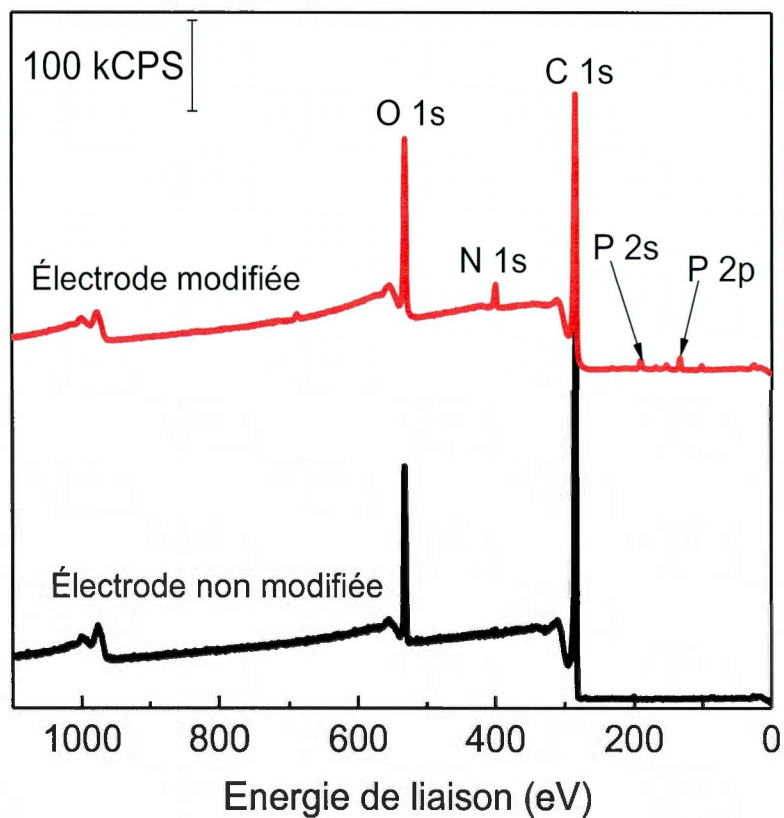


Figure 4.10 Spectre SPX d'une électrode de carbone vitreux non modifiée et modifiée dans une solution contenant 1 mM d'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) pendant 4 min. à 1,23 V.

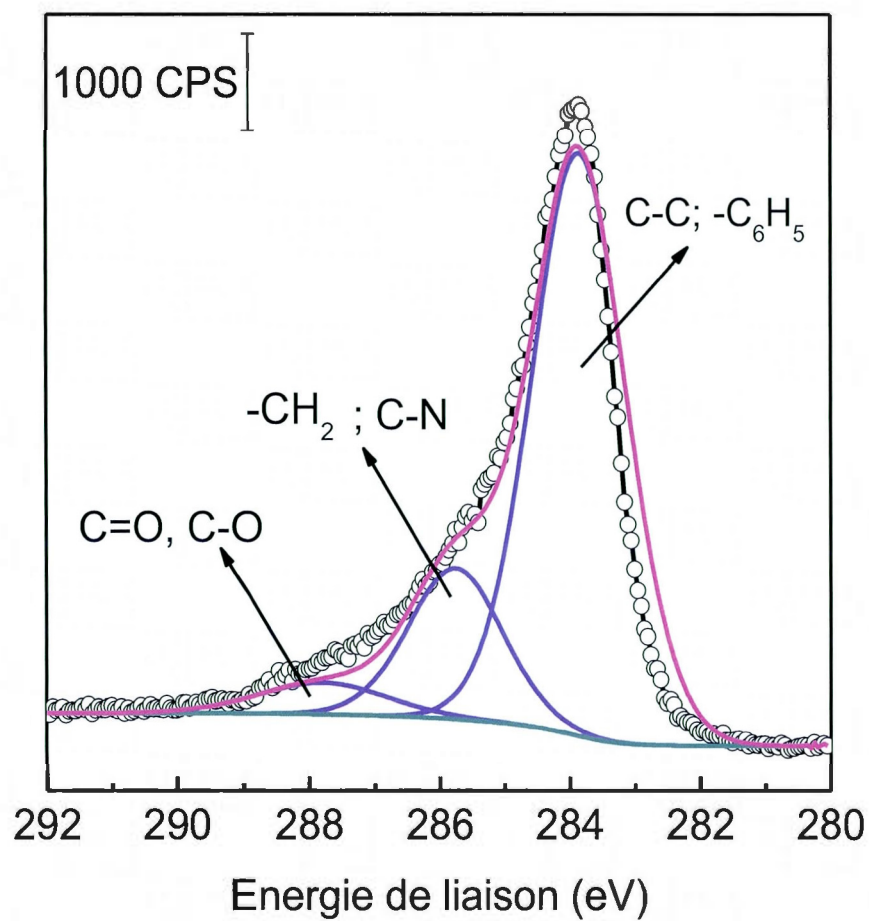


Figure 4.11 Spectre de niveau de cœur 1 s du carbone pour l'électrode modifiée (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H₂SO₄ 0,05 M) à 1,23 V pendant 4 min.

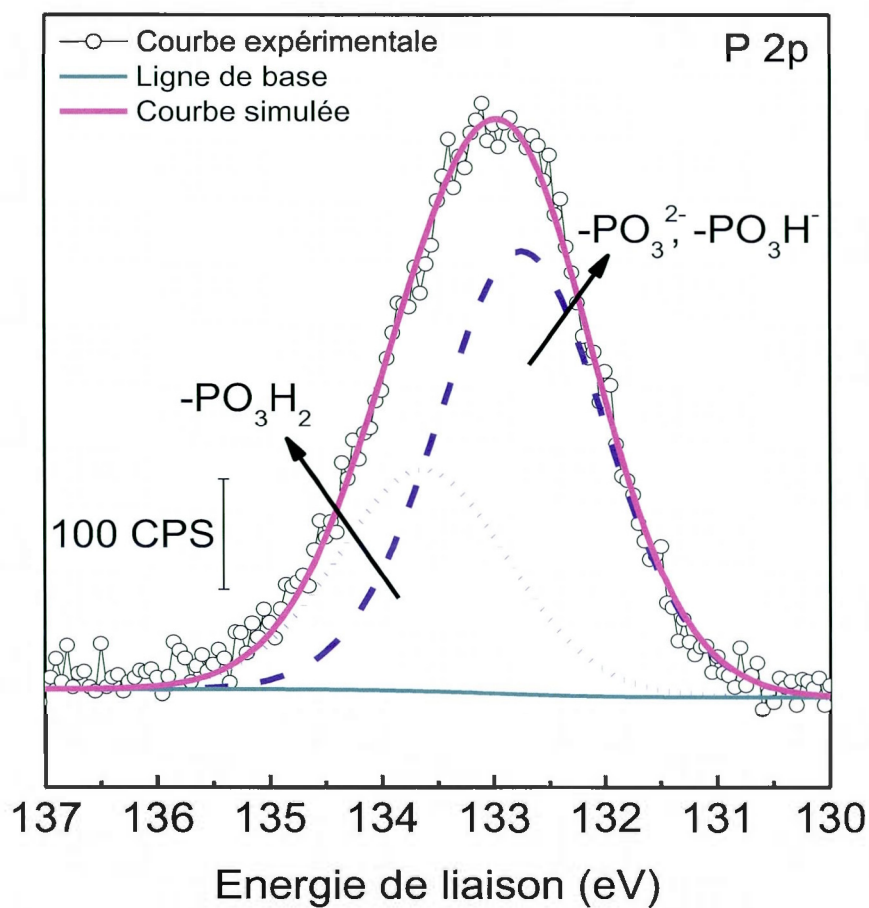


Figure 4.12 Spectre détaillé du niveau P 2p d'une électrode de carbone vitreux modifiée par oxydation d'amine (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à 1,23 V pendant 4 min.

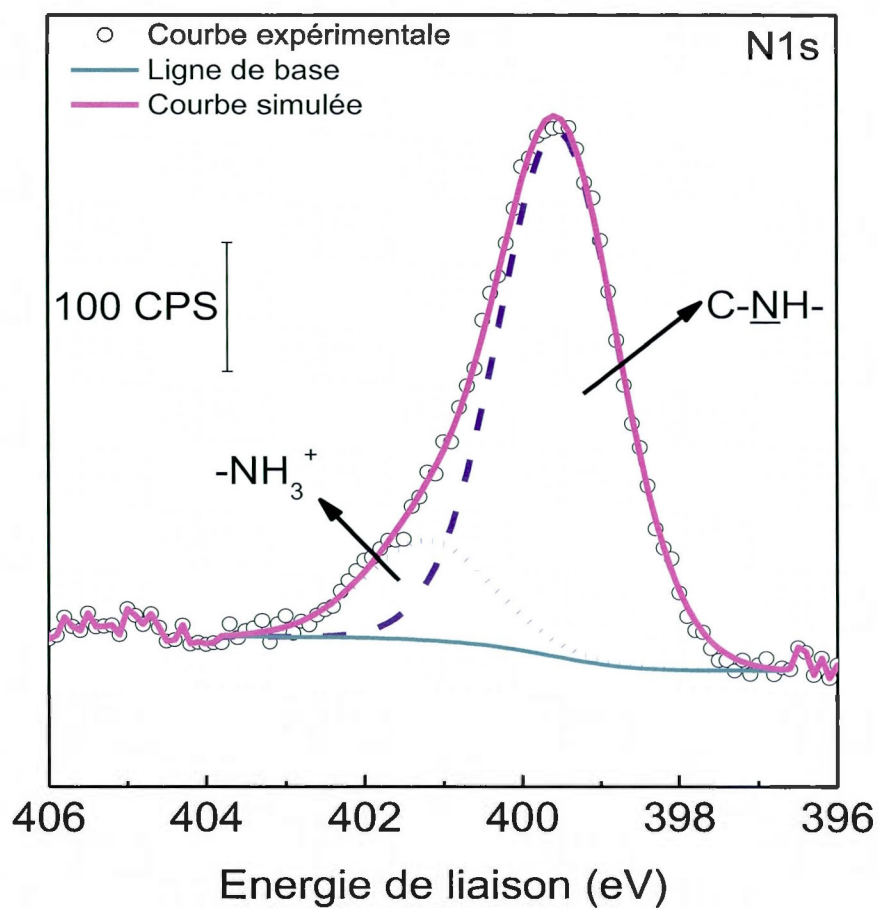


Figure 4.13 Spectre détaillé du niveau N 1s d'une électrode de carbone vitreux modifiée par oxydation d'amine (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à 1,23 V pendant 4 min.

Les informations relatives au pourcentage atomique des différents éléments de surface, obtenues à partir des spectres de cœur sont récapitulées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Composition atomique de la surface du carbone vitreux modifié par oxydation d'amine

Concentration atomique (%)				
C 1s (285 eV)	O 1s (530 eV)	P 2p (133 eV)	N 1s (400 eV)	
			-NH- (399.6 eV)	-NH ₃ ⁺ (401.9 eV)
79.2	15.4	2.3	2.6	0.5

La présence du groupement -NH_3^+ laisse suggérer la présence d'une espèce 4-aminobenzyle (figure 4.14), à la surface de l'électrode de carbone modifiée. À un potentiel de 1,23 V vs Ag/AgCl, le groupement acide benzylphosphonique de l'amine (4-ABPA) subit un processus semblable à la réaction de Kolbe (Andrieux, Gonzalez et Savéant, 2001). Un électron est transféré à l'électrode de carbone menant à la formation du radical 4-aminobenzyle qui est ensuite greffé sur l'électrode par la formation d'une liaison carbone-carbone (Yang, Liu et Dong, 2005). La présence de cette espèce greffée pourrait expliquer que le rapport N/P (1,35) est sensiblement supérieur à la valeur attendue de 1. Ainsi, le film greffé serait composé d'environ 75% de groupements $\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ et 25% de groupements $\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$.

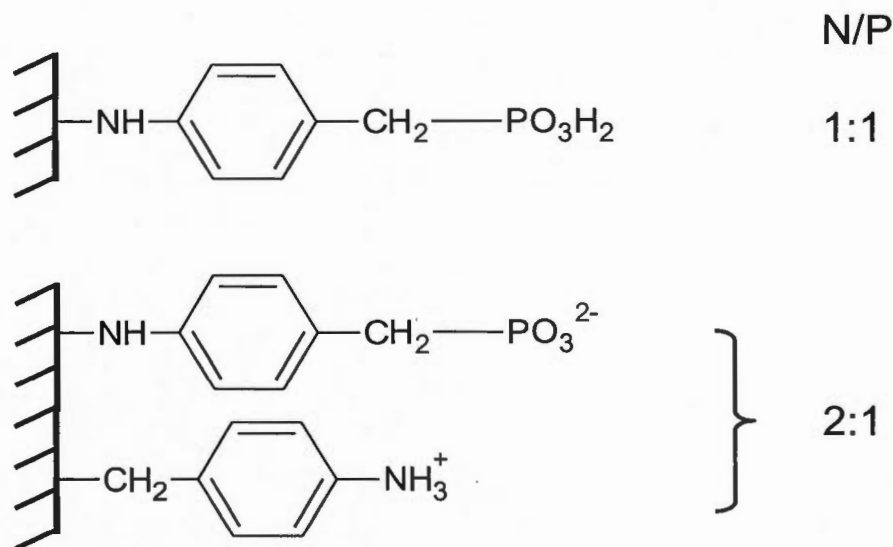


Figure 4.14 Schéma de structures possibles à la surface du carbone modifié par oxydation d'amine (Yang, Liu et Dong, 2005).

Le ratio P/C de l'électrode modifiée par réduction des ions diazonium est 0,038 (voir tableau 3.1) est légèrement supérieur à la valeur (0,029) obtenue pour la surface d'une électrode modifiée par oxydation d'amine (voir tableau 4.1). Cette différence peut aussi être expliquée par la présence d'une fraction de groupements greffés ne contenant pas de phosphore (ex. $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$) à la surface du substrat carboné. Cela justifie aussi les résultats obtenus lors de la caractérisation de l'électrode modifiée par voltammétrie cyclique et surtout par spectroscopie d'impédance électrochimique car la variation de la résistance au transfert de charge est principalement reliée au groupement phosphonique.

CHAPITRE V

ANALYSE DU PLOMB

5.1 Étude paramétrique de la détermination du plomb sur une électrode de carbone modifiée par le groupement acide benzylphosphonique

5.1.1 Étude du comportement voltamétrique des ions plomb (II)

Les électrodes en papier carbone, modifiées initialement par le groupement acide benzylphosphonique ont été utilisées pour l'analyse du plomb. Elles ont été plongées dans des solutions aqueuses contenant du plomb, soit du chlorure ou du nitrate de plomb (figure 5.1). La voltamétrie cyclique a été utilisée pour étudier les électrodes résultantes dans une solution inerte de tampon acétate (Fan *et al.*, 2009 ; Raghu, Sampath et Pandurangappa, 2012).

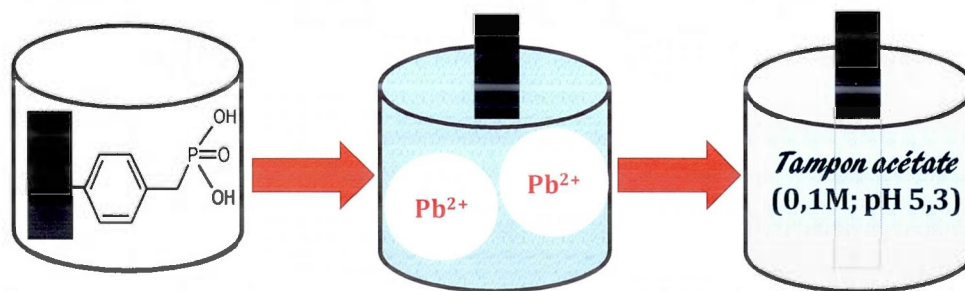


Figure 5.1 Schéma du processus de détermination du plomb.

La première étape de la méthode d'analyse consiste à modifier une électrode de papier carbone par l'acide benzylphosphonique afin d'assurer l'échange ionique entre le groupement phosphonique terminal et les ions plomb de la solution, comme l'indique la figure 5.2.

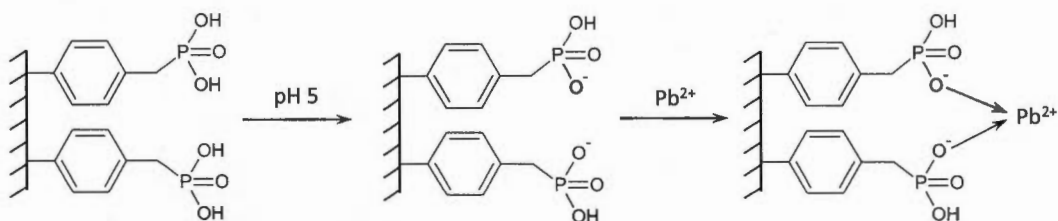


Figure 5.2 Représentation schématique du mode de complexation possible d'ions plomb avec les groupements fonctionnels présents à la surface du papier carbone.

Pour ce faire, les électrodes non modifiée et modifiée par l'acide benzylphosphonique ont été immergées dans une solution aqueuse de nitrate de plomb 10^{-4} M pour une période de 2 heures, et ensuite ont été caractérisées par voltammétrie cyclique dans une solution ne contenant pas du plomb. Cette mesure par voltammétrie cyclique est précédée tout d'abord d'une étape d'accumulation électrochimique à -1 V pendant 90 s, ensuite d'une période d'équilibration de 10 s et enfin l'étape d'analyse est réalisée entre -1 et 0 V.

La figure 5.3 montre les voltammogrammes cycliques dans une solution 0,1 M de tampon acétate de pH 5,3 pour une électrode de papier carbone non modifiée et modifiée par le groupement acide benzylphosphonique après trempage dans une solution aqueuse de 10^{-4} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Afin de s'assurer d'oxyder le maximum de plomb réduit à la surface de l'électrode, le potentiel initial du voltammogramme cyclique est fixé à -1 V, soit un potentiel plus négatif que le potentiel standard du système $\text{Pb}/\text{Pb (II)}$ $E^\circ = -0,35$ V vs Ag/AgCl , pour lequel le plomb adsorbé est déjà réduit (Bard, Parson et Jordan, 1985). Le balayage est réalisé de -1 à 0 V alors que le balayage retour est effectué entre 0 et -1 V. Le voltammogramme cyclique de l'électrode modifiée montre une vague d'oxydation avec un potentiel de pic de -0,5 V qui correspond à l'oxydation de Pb (0) en Pb (II) . Lors du balayage retour, le Pb (II) est par la suite réduit en Pb (0) et le potentiel de pic cathodique est de -0,70 V. Le potentiel

correspondant à la moyenne entre les pics anodique et cathodique (potentiel standard apparent : $E^{0'}$) est de -0,6 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl. Les potentiels des pics anodique et cathodique de l'électrode non modifiée coïncident avec ceux de l'électrode modifiée. Cela a été déjà constaté par d'autres groupes de recherche (Raghu, Sampath et Pandurangappa, 2012 ; Svobodová *et al.*, 2012).

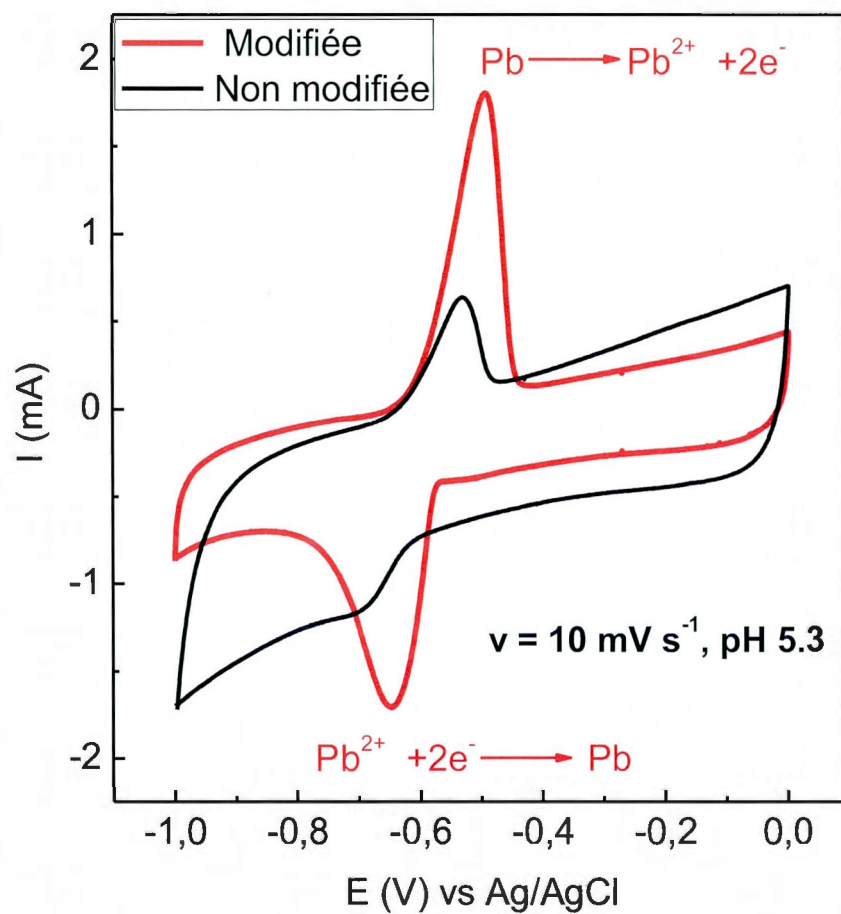


Figure 5.3

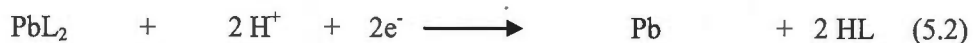
Voltammogrammes cycliques d'une électrode non modifiée et modifiée avec des groupements acide benzylphosphonique (4-ABPA, 5 mM NaNO_2 , 0,05 M H_2SO_4) dans une solution tampon acétate 0,1 M, après trempage dans une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-4} M, pH 5 pendant 1 heure.

L'augmentation du courant de pic de l'électrode modifiée peut être due à la complexation des ions plomb par les groupes fonctionnels présents à la surface de l'électrode de papier carbone. Cette croissance des pics est essentiellement attribuée aux interactions électrostatiques existantes entre les groupements phosphoniques négativement chargés, greffés sur le carbone, et les ions Pb^{2+} en solution qui facilitent la préconcentration du plomb. Des résultats similaires ont été déjà trouvés par plusieurs groupes de travail concernant l'augmentation des pics voltammétriques (Fan *et al.*, 2009 ; Raghu, Sampath et Pandurangappa, 2012). On note que l'électrode non modifiée montre aussi des vagues d'oxydo-réduction associées également à la présence de plomb, qui sont toutefois moins intenses (figure 5.3). Dans ce cas, les groupements oxygénés (voir figure 1.2) agissent probablement comme des sites complexants pour les ions Pb (II). Une observation intéressante du voltammogramme cyclique de l'électrode modifiée est que la charge de la vague cathodique est du même ordre de grandeur que la charge de la vague anodique, ce qui laisse suggérer que le film d'acide benzylphosphonique piège les ions Pb (II) qui ont été formés par oxydation du plomb. Une autre observation aussi intéressante à noter concerne le courant capacitif pour l'électrode non modifiée qui est plus élevé que celle modifiée par l'acide benzylphosphonique. Cette augmentation est probablement due à l'accès facile de la solution de plomb à l'intérieur des micropores de la structure du papier carbone. Par contre, lorsque le carbone est modifié, certains de ces micropores pourraient être bouchés par le film organique électrodéposé, ceci rend l'accessibilité de la solution d'immersion à l'intérieur difficile. Un tel phénomène d'obstruction des pores a déjà été suggéré pour des carbones de plus grande surface spécifique et pour le greffage de groupements nitrobenzène sur Vulcan (Toupin et Bélanger, 2008), amines sur Vulcan (Grondein et Bélanger, 2012) et anthraquinone sur carbone Black Pearls (Pognon, Brousse et Bélanger, 2011).

Le mécanisme de préconcentration et de redissolution anodique est donné comme suit (Degefa, Chandravanshi et Alemu, 1999).



où HL représente les groupements fonctionnels à la surface du papier carbone.



Étape II. Redissolution (balayage: - 1 à 0 V)



5.1.2 Effet de la vitesse de balayage

Les électrodes de carbone initialement modifiées, ont été immergées dans une solution de nitrate de plomb à 10^{-6} M, pH 7,5 pendant 2 heures. Les voltammogrammes cycliques ont été enregistrés à diverses vitesses de balayage de 10 à 100 mV s^{-1} . La figure 5.4 montre que l'intensité du courant de pic anodique est proportionnelle à la vitesse de balayage. Ceci permet de montrer que la réoxydation du plomb (réduit lors du balayage cathodique) est processus de surface (Bard et Faulkner, 1984).

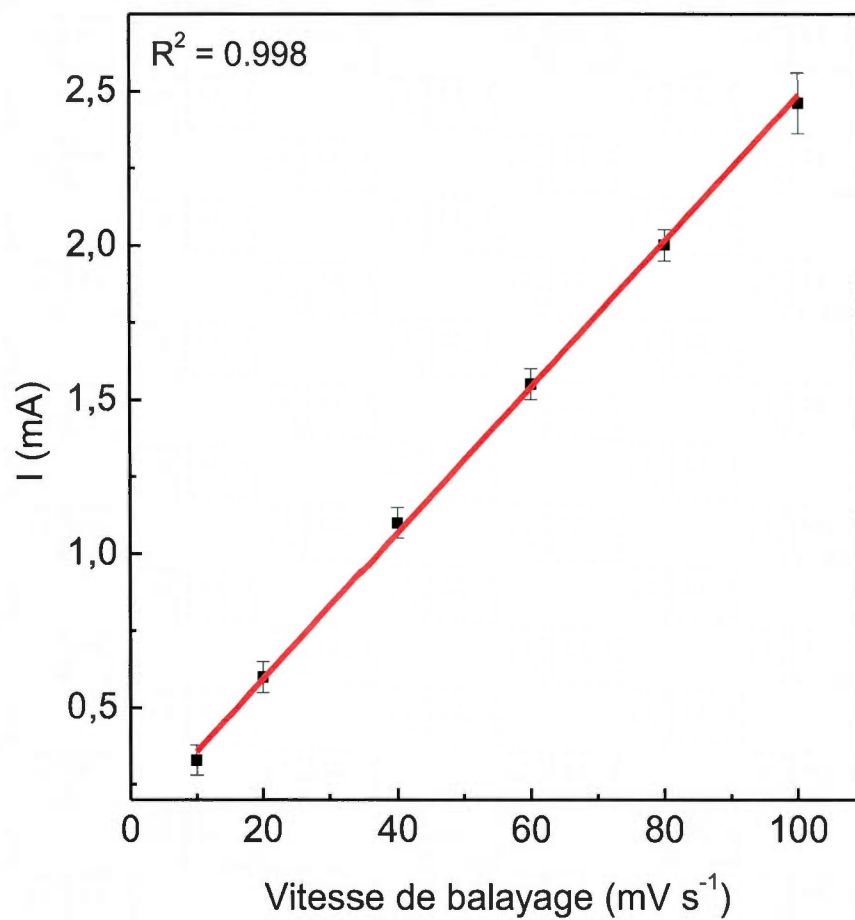


Figure 5.4 Intensité du courant de pic anodique des voltammogrammes cycliques d'électrodes de carbone modifiées par des groupements acide benzyl-phosphonique, après immersion dans 10^{-6} M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, pH 7,25 et cyclées dans un tampon acétate à pH 5,3, en fonction de la vitesse de balayage. Chaque barre représente l'écart-type sur 3 valeurs.

5.1.3 Effet de la concentration du plomb

L'effet de concentration des ions Pb^{2+} a été évalué dans le but de déterminer la concentration la plus faible possible à détecter avec ce nouveau matériau d'électrode. Le temps de préconcentration a été prolongé à 24 heures dans le seul but de déterminer avec précision la plus faible concentration possible. La figure 5.5 montre l'évolution du pic de courant anodique en fonction de la concentration de Pb^{2+} . Lors de l'étape de préconcentration, la concentration de plomb (II) a été variée de 10^{-2} à 10^{-10} M et le pH de la solution était de 5. Ensuite un voltammogramme cyclique a été enregistré à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} dans une solution de tampon acétate de pH 5,3. La figure 5.5 montre une corrélation linéaire entre le pic de courant et la concentration de Pb (II) c'est à dire que le pic de courant (i_p) augmente lorsque la concentration (C) augmente. L'équation de la régression linéaire déterminée est :

$$i_p = 0,325 \log C + 3,52 \quad (5.4)$$

Après analyse, le pic de courant minimum est obtenu avec 10^{-10} M, ceci représente la concentration la plus faible qui a pu être détecté avec cette électrode. La limite de détection obtenue ($0,034 \mu\text{g L}^{-1}$, $S/N = 3$) pour l'analyse du plomb est plus faible que celle obtenue avec une électrode faite à base de nanotube de carbone modifiée par le bismuth (Hwanga *et al.*, 2008), une électrode de carbone recouverte de bismuth (Armstrong *et al.*, 2010), une électrode de diamant dopée au bore modifiée par des nanoparticules d'antimoine (Yu *et al.*, 2012), et aussi avec une électrode de carbone vitreux modifiée par l'acide benzoïque (Fan *et al.*, 2009).

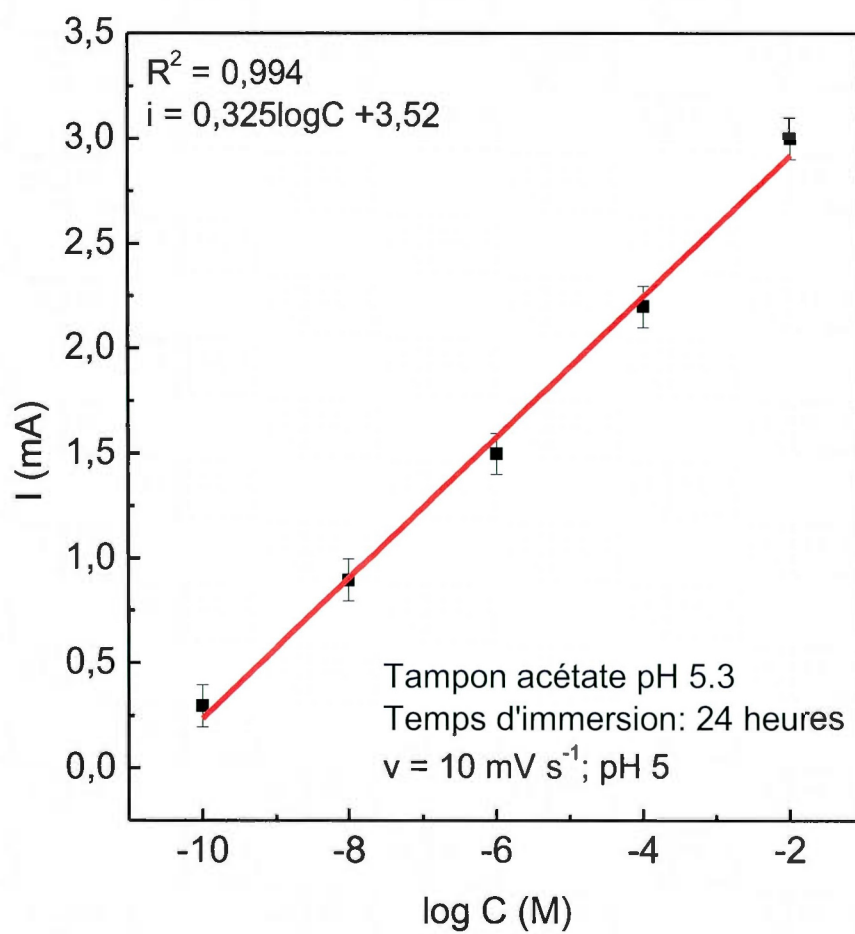


Figure 5.5 Variation du courant de pic anodique en fonction de la concentration de Pb^{2+} en solution. Les autres conditions sont sur la figure. Chaque barre représente l'écart-type sur 3 valeurs.

Afin d'évaluer le taux de récupération du plomb avec l'électrode modifiée par l'acide benzylphosphonique, des analyses par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ont été réalisées. Les électrodes, initialement modifiées ont été immergées dans des solutions contenant des ions Pb^{2+} à des concentrations variant de 10^{-4} à 10^{-10} M pendant 24 heures. Ensuite les solutions ont été analysées par SAA une fois les électrodes retirées. La quantité de métaux détectée pour une concentration de 10^{-4} M est de l'ordre de 66 % mais atteint 100 % pour toutes les concentrations plus faibles que 10^{-5} M.

5.1.2 Temps de préconcentration

L'effet d'accumulation des ions Pb^{2+} , présents en solution, à la surface de l'électrode par attraction électrostatique avec les espèces greffées à la surface du carbone a été étudié. Les électrodes modifiées par l'acide benzylphosphonique ont été immergées dans des solutions contenant des ions plomb (II) à différentes concentrations (10^{-2} et 10^{-4} M) pour un temps variable de 10 à 60 min. La quantité de plomb adsorbée à la surface des électrodes est déterminée par voltammétrie cyclique en évaluant l'aire sous le pic d'oxydation par intégration. La figure 5.6 montre que la quantité de plomb déterminée augmente avec l'augmentation du temps d'immersion. Les résultats obtenus indiquent également la spontanéité de la détection de Pb^{2+} qui a lieu aux premières minutes de l'immersion des électrodes dans les deux cas de figure, mais cela est bien visible avec une concentration élevée (10^{-2} M).

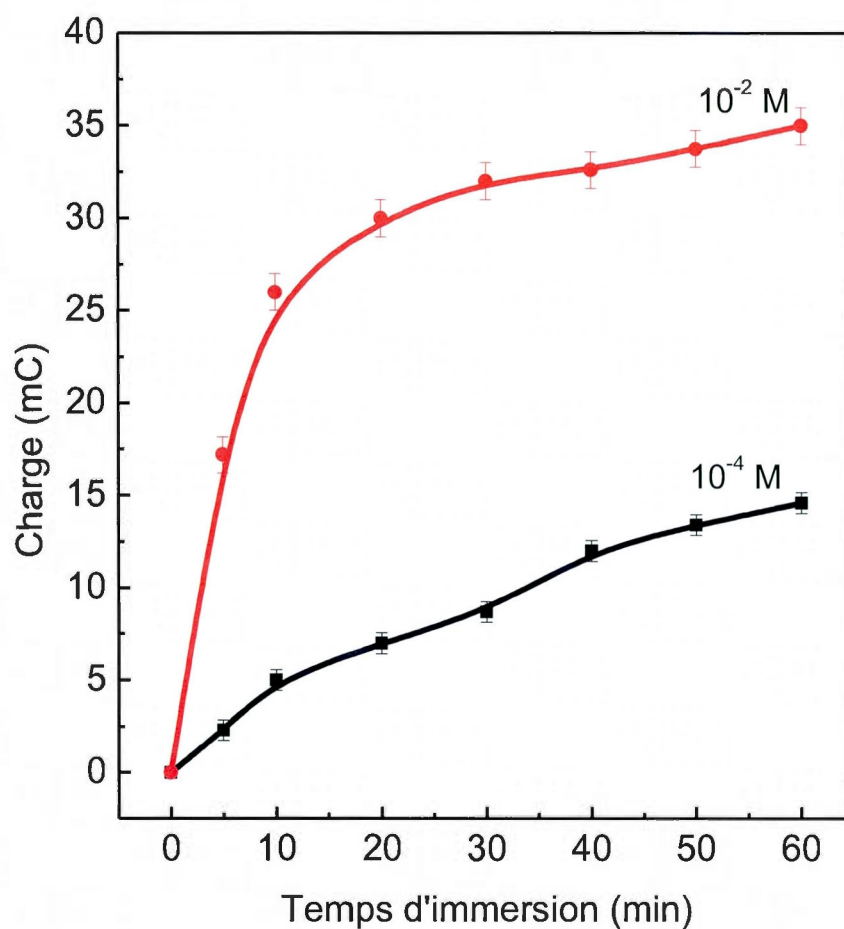


Figure 5.6 Quantité de plomb complexée sur les électrodes modifiées par l'acide benzylphosphonique en fonction du temps. Solution d'immersion : concentration de Pb (II) = 10^{-2} et 10^{-4} M, pH 5. La quantité de plomb est déterminée à partir de la vague d'oxydation du voltammogramme cyclique. Vitesse de balayage : 10 mV s^{-1} . Chaque barre représente l'écart-type sur 3 valeurs.

5.1.2.1 Solution d'immersion à 10^{-2} M

La quantité de plomb adsorbée après un temps d'immersion de 10 min est relativement importante et ensuite l'augmentation de la quantité adsorbée est beaucoup plus lente jusqu'à une période d'immersion de 30 min. Ensuite la quantité de plomb adsorbée tend vers la saturation mais après 1 heure, la saturation n'est toujours pas atteinte. Le phénomène de saturation est fonction de plusieurs paramètres tels que la surface spécifique de l'électrode en contact avec la solution contenant les ions métalliques, la concentration des molécules organiques présentes à la surface de l'électrode, la concentration des ions métalliques en solution, le temps de préconcentration et aussi l'affinité des groupements fonctionnels greffés, avec l'analyte. Cependant, avec une période de préconcentration prolongée, des changements progressifs peuvent être observés du point de vue du pic de courant ou de la quantité de plomb adsorbée. Ces changements sont essentiellement dus à la réalisation d'un équilibre à la surface de l'électrode. Ce comportement a été déjà observé par le groupe de recherche de Degefa (Degefa, Chandravanshi et Alemu, 1999). Ainsi, dans le but d'obtenir une relation entre le temps d'immersion et la quantité de plomb adsorbée, un temps de préconcentration plus court serait nécessaire pour une concentration élevée en ions métalliques. En revanche, un temps plus long est nécessaire pour les faibles concentrations (Degefa, Chandravanshi et Alemu, 1999).

5.1.2.2 Solution d'immersion à 10^{-4} M

Lorsque la concentration de Pb (II) dans la solution d'immersion est 10^{-4} M, une augmentation continue de la quantité de plomb adsorbée est observée durant 60 min. Après 1 heure d'immersion, la quantité adsorbée est environ 42 % de la valeur obtenue avec 10^{-2} M de Pb^{2+} . Un comportement semblable a été déjà rapporté pour l'adsorption du plomb sur une électrode à pâte de carbone modifiée par l'acide N-p-chlorophénylecinnamohydroxamique (Degefa, Chandravanshi et Alemu, 1999).

5.1.3 Effet du pH de la solution du plomb

Le pH de la solution de préconcentration est l'un des principaux paramètres dans la détermination des métaux lourds en solution. Quoique son étude reste délicate d'un métal à un autre, il reste tout de même incontournable.

La figure 5.7 montre l'effet du pH de la solution d'immersion sur la quantité de plomb complexée par l'électrode modifiée, et aussi la quantité adsorbée sur l'électrode non modifiée dans la gamme de pH de 2 à 7,2. La quantité de plomb complexée est déduite de l'intégration de l'aire sous le pic d'oxydation du voltammogramme cyclique qui permet d'obtenir la charge voltammétrique et qui est mesuré à pH 5,3. Les deux électrodes montrent une augmentation de la charge voltammétrique lorsque le pH de la solution d'immersion augmente. Toutefois, l'augmentation est plus importante pour l'électrode modifiée ainsi que la quantité adsorbée.

La détermination des ions plomb (Pb^{2+}) en solution dépend essentiellement des interactions électrostatiques du complexe du plomb (II) avec les fonctionnalités présentes à la surface de l'électrode modifiée. Le comportement des groupements fonctionnels face à l'accumulation du plomb est lié aux valeurs du pK_a du groupement greffé. La courbe en rouge (électrode modifiée) de la figure 5.7 montre une variation globale de la quantité de plomb complexé en fonction du pH de la solution d'immersion.

À pH 2, le plomb en solution se trouve majoritairement sous la forme Pb^{2+} comme le montre la figure 5.8. Cette figure est le résultat obtenu du calcul qui tient compte de la constante d'équilibre ($\log K_e = 7,82$) des complexes des ions Pb^{2+} en fonction du pH de la solution (Dean, 1992). Donc à un pH faible, la complexation d'un ion Pb^{2+} implique deux groupements phosphoniques greffés ($0,5 \text{ Pb}^{2+}$ pour 1 HPO_3^-) comme le montre la figure 5.9.

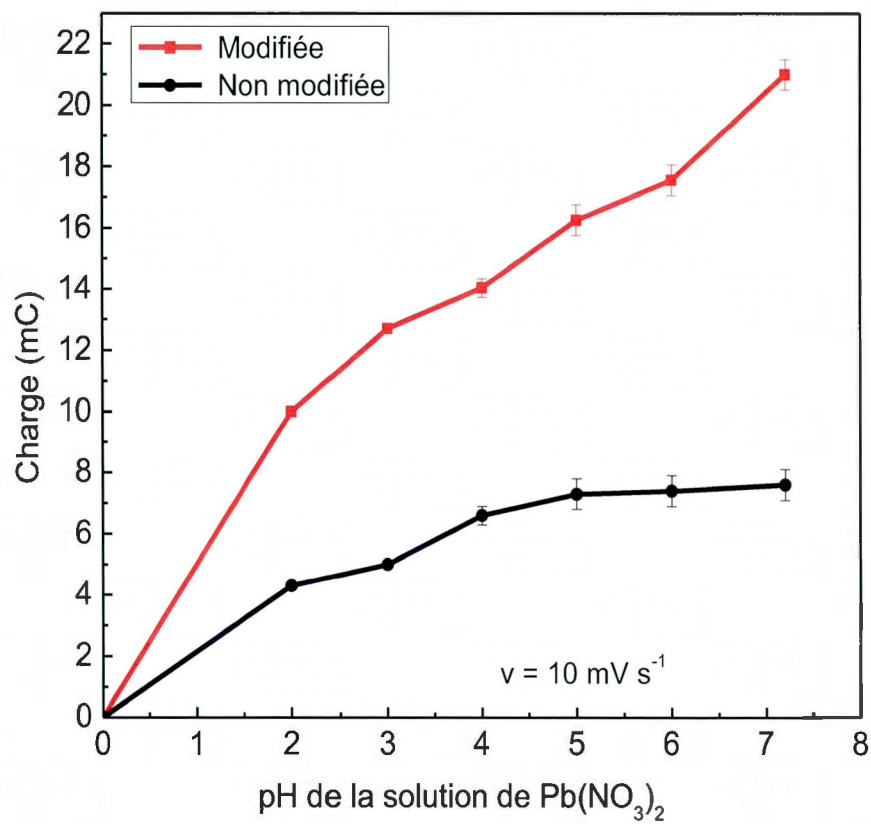


Figure 5.7 Effet du pH de la solution d'immersion sur la quantité de plomb complexé, observé pour une concentration de 10^{-4} M en Pb^{2+} . Temps d'immersion : 1 heure. Chaque barre représente l'écart-type sur 3 valeurs.

L'augmentation continue de la quantité de plomb adsorbée lorsque le pH passe de 2 à 6 est liée à la déprotonation graduelle des groupements PO_3H_2 en PO_3H^- conformément au pK_a du couple $\text{PO}_3\text{H}_2/\text{PO}_3\text{H}^-$ ($\text{pK}_{a1} = 2,03$) (Stone *et al.*, 2001). La transformation progressive des ions Pb^{2+} en ions monovalents $\text{Pb}(\text{OH})^+$ lorsque le pH de la solution augmente (figure 5.8), favoriserait le phénomène de complexation. La complexation est aussi liée au pK_a apparent du groupement greffé (voir figure 3.11, $\text{pK}_{a2} = 8$).

À pH 7, la solution contient majoritairement les ions monovalents $\text{Pb}(\text{OH})^+$, ce qui explique ce fort taux de récupération car le ratio acide benzylphosphonique – ions métallique est de 1 : 1 comme le montre le schéma 5.9. Les travaux de Sastry et coll. ont montré que les ions Pb^{2+} se trouvent sous la forme de Pb^{2+} dans l'intervalle de pH 2 à 6 et sous la forme $\text{Pb}(\text{OH})^+$ à partir de pH 7 (Sastry, Patil et Mayya, 1997). Ce qui permet à un pH de 7 une complexation deux fois plus grande due à la monovalence du plomb tel que montrée au schéma 5.9. Ceci favorise donc la récupération du plomb à pH élevé (Sastry, Patil et Mayya, 1997). En revanche, d'autres groupes de recherche ont montré qu'il se forme des hydroxydes de plomb $\text{Pb}(\text{OH})_2$ à partir de pH 8, et que par conséquent il est impossible d'accumuler le plomb par le phénomène de complexation avec une électrode modifiée et observé que le courant de pic ou la quantité de plomb chute de manière drastique (Degefa, Chandravanshi et Alemu, 1999).

D'autres tests ont été faits avec l'électrode non modifiée dans le seul but de vérifier l'efficacité du groupement acide benzylphosphonique greffé à la surface du carbone. Les résultats de la figure 5.7 (courbe en noir) confirment l'efficacité du groupe acide benzylphosphonique. On constate une très légère croissance de la quantité de plomb complexé du pH 2 à 4 et ensuite une saturation par comparaison à l'analyse faite avec l'électrode modifiée. La légère variation de la quantité de plomb observée est probablement causée par la déprotonation des fonctions oxygénées présentes à la surface du carbone (voir figure 1.2, section I.3.2).

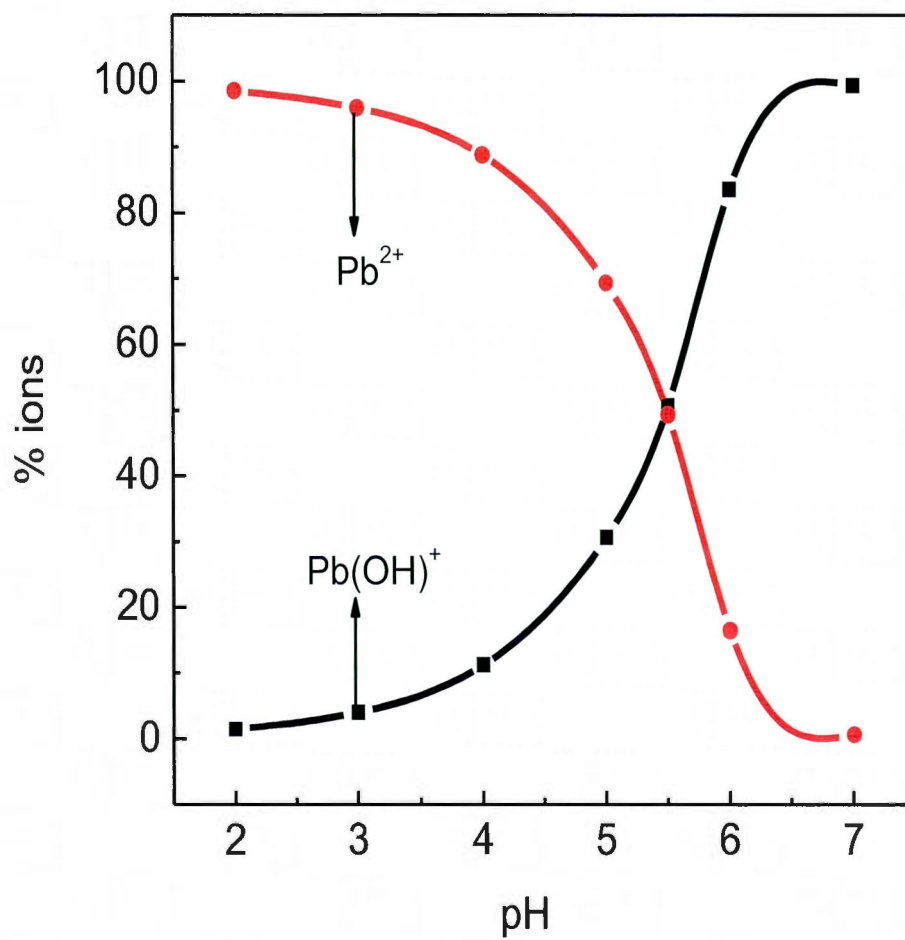


Figure 5.8 Pourcentages des ions Pb^{2+} et Pb(OH)^+ calculés en fonction du pH de la solution d'immersion.

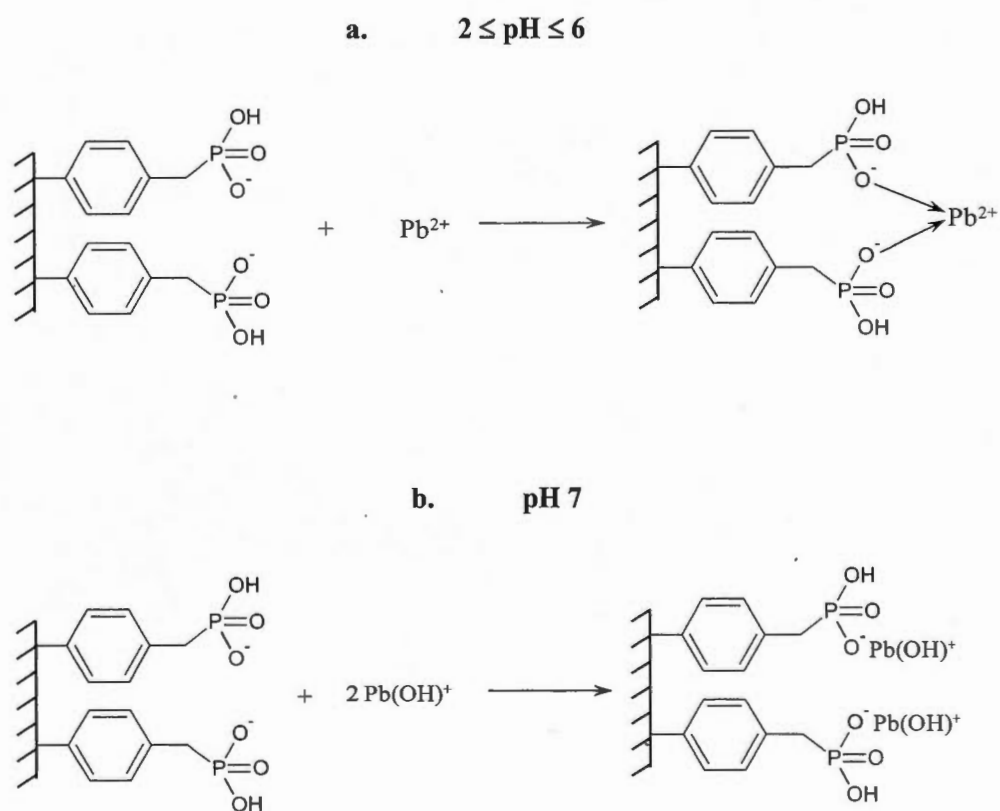


Figure 5.9 Schéma de réactions entre les groupements fonctionnels terminaux greffés sur le carbone et les ions plomb en solution en fonction du pH de la solution d'immersion.

5.2 Caractérisation par SPX des électrodes modifiées trempées dans une solution Pb (II)

Des mesures SPX ont été effectuées dans le but de caractériser la surface des électrodes de papier carbone après modification et immersion dans une solution de nitrate de plomb à 10^{-4} M et pH 5. La figure 5.10 montre en premier lieu, le spectre en survol (courbe en noir) de l'électrode modifiée mais non immergée dans la solution de plomb. Le spectre montre les pics bien visibles caractéristiques du carbone C 1s, de l'oxygène O 1s, du phosphore P 2s et P 2p à des énergies de liaisons respectives de 285, 530, 188 et 133 eV. La figure 5.10 montre également le spectre (courbe en rouge) obtenu pour l'électrode de papier carbone suite à l'immersion dans la solution de plomb. En plus des pics précédemment cités, on remarque la présence de nouveaux pics à 21 (Pb 5d), 422 (Pb 4d) et 138,6 eV (Pb 4f) qui représentent la signature du plomb adsorbé à la surface de l'électrode.

Afin d'obtenir de plus amples informations sur la nature chimique des espèces, le spectre XPS détaillé du niveau Pb 4f a été obtenu (voir annexe C). La figure 5.11, pour le niveau de cœur Pb 4f de l'électrode modifiée après adsorption du plomb montre un doublet caractéristique des orbitales $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ avec un rapport d'intensité 7/6. Les pics $4f_{7/2}$ et $4f_{5/2}$ observés à 138 et 143 eV, respectivement sont caractéristiques du plomb divalent, et la position du pic $4f_{7/2}$ suggère que le plomb est sous forme PbO (Kieffer, 1975). Cependant, comme les pics pour PbO (138,2 eV) et Pb(OH)₂ (138,4 eV) sont très proches, cela laisse penser qu'il y a présence d'hydroxyde de plomb à la surface de l'électrode. (Sastry, Patil et Mayya, 1997).

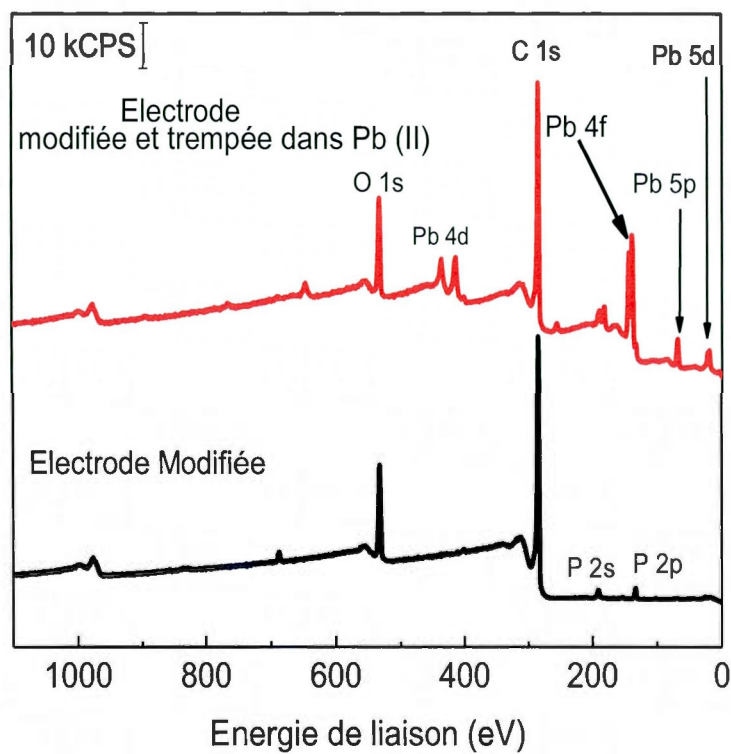


Figure 5.10 Spectre SPX d'une électrode de papier carbone modifiée à partir d'une solution de 1 mM de ${}^+\text{N}_2\text{-(C}_7\text{H}_6\text{)-PO}_3\text{H}_2$ (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05M) à -0,3 V pendant 4 min., et ensuite trempée pendant 1 heure dans une solution de $\text{Pb(NO}_3)_2$ 10^{-4} M de pH 5.

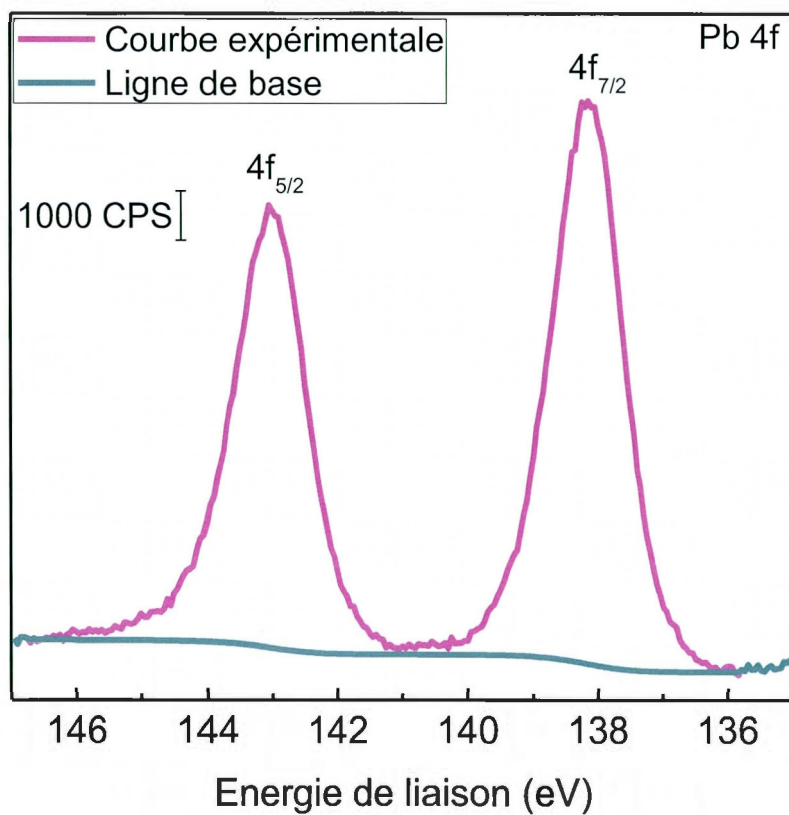


Figure 5.11 Spectre SPX détaillé du niveau Pb 4f d'une électrode de papier carbone modifiée à partir d'une solution de 1 mM de ${}^1\text{N}_2\text{-(C}_7\text{H}_6\text{)-PO}_3\text{H}_2$ (4-ABPA 19,7 mg, NaNO_2 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à -0,3 V pendant 4 min. après trempage pendant 1 heure dans une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-4} M de pH 5.

5.3 Étude de la performance de l'électrode

5.3.1 Étude de la régénération des électrodes modifiées

Le renouvellement de la surface de l'électrode et la reproductibilité du signal analytique sont essentiels pour un suivi continu et stable de la concentration des ions métalliques en solution dans le domaine de la technologie des capteurs électrochimiques. Plusieurs méthodes sont connues pour la régénération des électrodes, on pourra citer le nettoyage mécanique employé dans notre laboratoire sur du carbone vitreux avec de l'alumine. Mais à cause de la structure du papier carbone, un nettoyage électrochimique serait mieux adapté. Alors pour vérifier la fiabilité du processus de nettoyage électrochimique, une concentration plus élevée (10^{-2} M) est délibérément utilisée pour la préconcentration des ions Pb (II) pendant 1 heure. Dans un premier temps, l'électrode initialement modifiée et immergée dans une solution de nitrate de plomb 10^{-2} M est cyclée dans une solution de tampon acétate de pH 5,3. Le voltammogramme obtenu à la figure 5.12 (noir) présente des pics d'oxydation et de réduction du plomb précédemment discutés. Ensuite, l'électrode est oxydée dans une solution de HCl 1 M à 2 V vs Ag/AgCl pendant 10 min. Lors de ce processus de nettoyage par oxydation, à un potentiel de 2 V, l'oxydation de l'eau a lieu et des protons sont générés et cela va permettre la dissolution du plomb (figure 5.12). L'électrode est ensuite lavée à l'eau Nanopure aux ultrasons pendant 15 min et cyclée dans le tampon acétate (figure 5.12, voltammogramme en bleu). Le voltammogramme cyclique de l'électrode régénérée ne montre aucun signal pour le plomb (oxydation et réduction), ce qui confirme que le plomb a été désorbé. Enfin, l'électrode retrempée dans la solution de Pb (II) 10^{-2} M pendant 1 heure, est recyclée dans la même gamme de potentiel (figure 5.12, voltammogramme en rouge). Le voltammogramme cyclique obtenu montre des vagues d'oxydation et de réduction quasiment identiques à celles observées initialement. L'expérience a été réalisée trois fois de suite et la variation est de 2 %. Ce résultat indique clairement que le processus de régénération affecte très peu les groupements acides benzylphosphoniques. On constate qu'il y a superposition des pics d'oxydation et un léger décalage des pics de réduction. Le fait que le processus de réduction soit affecté et que celui d'oxydation ne l'est pas demeure inexpliqué.

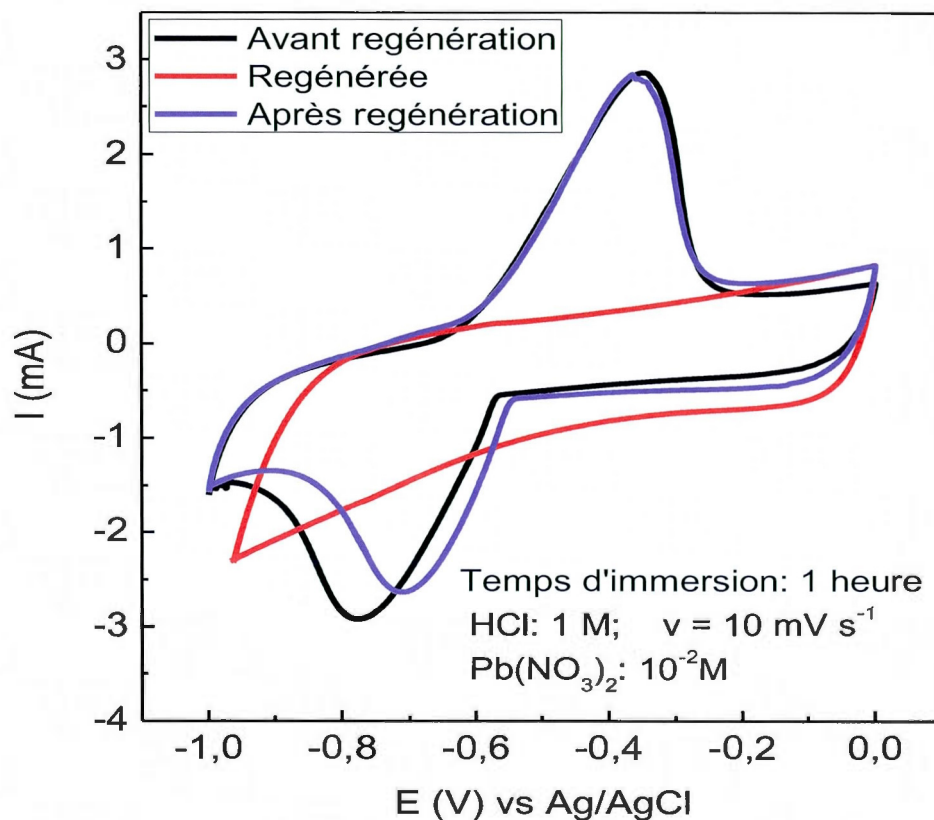


Figure 5.12 Voltammogrammes cycliques d'une électrode de carbone modifiée par l'acide benzylphosphonique, après trempage dans une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-2} M, pH 5; nettoyage à potentiel constant (2 V) pendant 10 min dans HCl 1 M, seconde immersion dans $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, tampon acétate 0,1 M ; pH 5,3.

5.3.2 Étude de la stabilité des électrodes

En industrie, la durée de vie des électrodes et leur stabilité sont des exigences à remplir nécessairement pour avoir un meilleur matériau d'analyse. La stabilité au stockage à long terme a été étudiée sur trois électrodes préparées et conservées dans les mêmes conditions. L'étude a duré trois mois. À chaque mois, une électrode est utilisée pour analyser le plomb en solution (10^{-4} M, pH 5). Les valeurs du courant de pic anodique et de la charge voltamétrique d'un voltammogramme cyclique enregistré après trempage durant 60 min. ont été évaluées. Les mesures obtenues (Tableau 5.1) confirment la bonne stabilité de l'électrode pendant une bonne période de conservation à l'air ambiant.

Tableau 5.1 Évaluation du courant du pic anodique et de la charge en fonction du temps de conservation de l'électrode. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Temps de conservation	1 mois	2 mois	3 mois
I (mA)	2,1	2	1,9
Q (mC)	19,0	17,5	18,1

5.3.3 Sélectivité des électrodes

Dans le but d'évaluer la sélectivité de complexation du groupement acide benzylphosphonique greffé envers les ions Pb^{2+} et Cd^{2+} , la détermination simultanée de ces deux ions en solution à concentration égale a été réalisée. La figure 5.13 montre des pics d'oxydo-réduction du cadmium et du plomb bien définis. Le potentiel de pic anodique de Pb^{2+} et Cd^{2+} apparaissent respectivement à -0,38 et -0,64 V. Cela permet de démontrer sans ambiguïté la possibilité d'analyser ces métaux avec le matériau d'électrode mis au point. Le potentiel standard apparent du couple Cd/Cd^{2+} obtenu ($E^0 = -0,79 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) est comparable à ceux obtenus par Hamouche lors de ses travaux de recherche en modifiant le papier carbone par les groupements $-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ et $-\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^-$ greffés sur papier carbone (Hamouche, 1999). Cela permet de conclure que les électrodes de papier carbone modifiées

par les groupements carboxy-phényle, thio-phényle et par l'acide benzylphosphonique ont un comportement similaire envers certains métaux lourds, tels le cadmium et le plomb lors de la détection par voltammétrie cyclique.

Le tableau 5.2 compare la valeur des charges voltamétriques sachant que chaque valeur est reliée à la quantité d'ions métalliques adsorbées si on admet que tous les ions métalliques présents à la surface sont détectés. En comparant dans un premier temps les charges obtenues lorsque l'espèce se trouve seule en solution, soit le plomb (II) soit le cadmium (II) on se rend compte que la quantité d'ions métalliques complexés par l'électrode modifiée par l'acide benzylphosphonique, est pratiquement égale dans les deux cas.

Tableau 5.2 Charge voltamétrique de la vague d'oxydation pour l'électrode modifiée sur laquelle le plomb et le cadmium sont adsorbés à partir d'une solution de 10^{-4} M en ions métalliques à pH 7.

Charge déposée Espèce en solution	Q_{Pb} (mC)	Q_{Cd} (mC)
10^{-4} M Pb^{2+}	22,5	nd
10^{-4} M Cd^{2+}	nd	23
$\{10^{-4}$ M Pb^{2+} + 10^{-4} M Cd^{2+} }	19,4	20

nd : non déterminé

Les ions Pb^{2+} occupent le même nombre de sites que les ions Cd^{2+} . Ce constat est aussi valable lorsque les deux ions métalliques se trouvent dans la même solution avec la même concentration (figure 5.13). Un résultat surprenant vient du fait que la quantité d'ions adsorbés pour un ion seul en solution est très proche de celle complexé lorsque les deux ions se trouvent dans la même solution avec la même concentration. Mais les raisons réelles

restent encore inexpliquées. C'est dans ce sens que nous disons que l'étude, concernant la détermination simultanée de plusieurs métaux avec ce capteur doit être approfondie pour maîtriser les paramètres de la sélectivité.

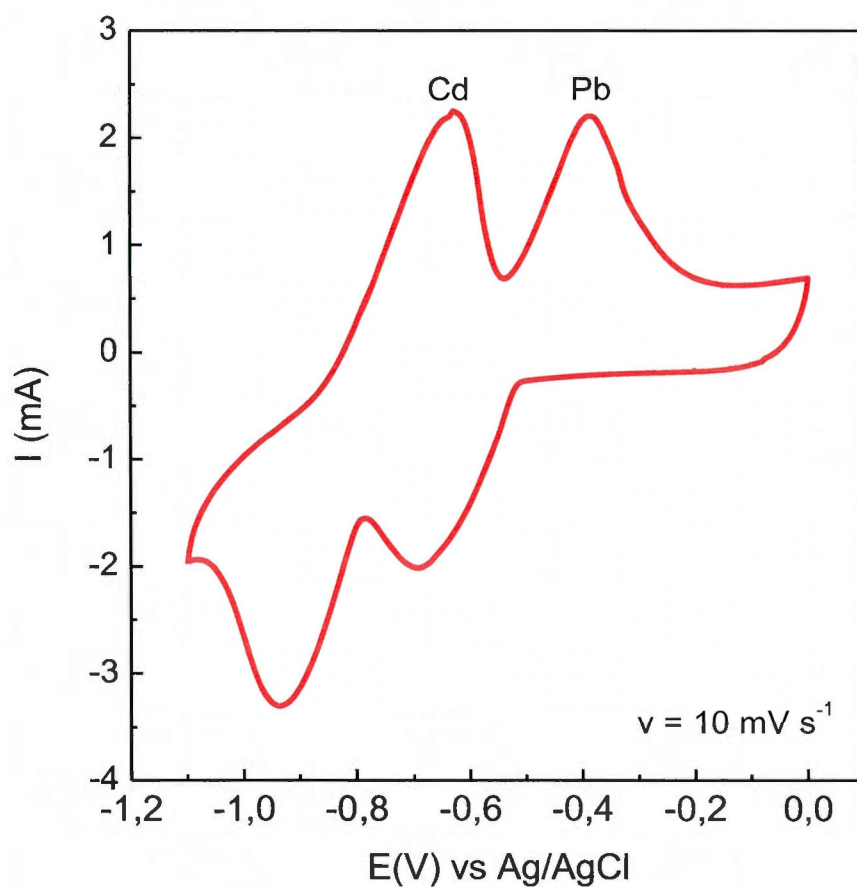


Figure 5.13 Voltammogramme cyclique d'une électrode modifiée avec un groupement acide benzylphosphonique (4-ABPA 98,5 mg, NaNO_2 34,5 mg, 0,05 M H_2SO_4) dans une solution tampon acétate 0,1 M ; après trempage dans une solution de $\{10^{-4} \text{ M Pb}^{2+} + 10^{-4} \text{ M Cd}^{2+}\}$ à pH 7 pendant 1 heure.

CHAPITRE VI

CONCLUSION

L'objectif principal visé par ces travaux de recherche était de développer des électrodes à base de carbone dans le but d'analyser le plomb et qui pourraient être adaptées pour des métaux lourds contenus dans les eaux en très faible concentration.

Dans cette optique, la première partie du projet à consister en la modification de la surface des électrodes de carbone par la méthode de greffage électrochimique. La surface des électrodes a été fonctionnalisée en y greffant des molécules organiques soit par réduction des cations diazonium soit par oxydation d'amine afin de mener une brève étude comparative. Dans un premier temps, le greffage a impliqué l'utilisation des ions diazonium issus de l'acide 4-aminobenzylphosphonique (4-ABPA) qui, lors de leur réduction, forment des radicaux qui vont se greffer à la surface du matériau carboné qui est le carbone vitreux. Le processus de greffage est réalisé soit par voltammétrie cyclique ou en mode potentiostatique. La voltammétrie cyclique a permis de déterminer que le potentiel de réduction des cations diazonium sur le carbone vitreux est 0 V vs Ag/AgCl. Afin de mieux comprendre le mécanisme de greffage et donc d'avoir un meilleur contrôle sur ce type de réaction, différentes expériences ont été réalisées pour ainsi caractériser la surface de l'électrode modifiée. D'abord, l'effet des couches greffées a été étudié par voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 5/5 mM/ 0.1 M KCl. Ensuite, la caractérisation des électrodes modifiées par la spectroscopie d'impédance électrochimique a permis de déterminer le pK_a apparent de l'acide benzylphosphonique ($\text{pK}_{a2} = 8$) greffé à la surface du carbone vitreux. L'électrode de carbone, modifiée par réduction électrochimique des cations

diazonium montre des spectres SPX qui confirment le greffage de l'acide benzylphosphonique sur l'électrode. Toutes les différentes méthodes de caractérisation de surface utilisées (SPX, voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique) montrent bien que le groupement acide benzylphosphonique a été greffé avec succès à la surface du carbone vitreux.

Dans un deuxième temps, la fonctionnalisation de l'électrode de carbone a été réalisée par oxydation d'amine en solution acide. Une fois modifiée, la surface de l'électrode a été caractérisée par les mêmes techniques (SPX, voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique). La spectroscopie d'impédance électrochimique a permis d'estimer le pK_a apparent ($pK_{a2}' = 9.2$) du groupement phosphonique à la surface du carbone, pK_a qui est légèrement supérieur à celui déterminé pour l'électrode modifiée par réduction électrochimique ($pK_{a2} = 8$). Cette légère augmentation est probablement due à la liaison C-N relevée par les spectres de cœur des niveaux C 1s et N 1s de l'électrode modifiée par oxydation d'amine. Après optimisation des paramètres de greffage des deux méthodes tels que le temps et le potentiel d'électrodéposition, il s'avère que le processus de modification par oxydation d'amine est moins efficace par rapport à la modification de surface par réduction d'ions diazonium générés in situ, qui reste la meilleure voie de fonctionnalisation du point de vue du blocage de la surface. De plus, l'utilisation d'une méthode par réduction évite les problèmes associés à l'oxydation du substrat inhérents à une méthode oxydative. C'est pourquoi pour la suite du projet, nous nous intéressons aux électrodes modifiées par réduction de cations diazonium, mais nous utilisons le papier carbone électrode de travail au lieu du carbone vitreux pour l'analyse du plomb en solution. Le papier carbone est disponible en quantité suffisante au moindre coût comme, non toxique et respecte les règles de l'environnement.

L'électrode ainsi préparée, est utilisée pour la détermination des ions Pb (II) en solution aqueuse au niveau de traces par voltammétrie cyclique. Les voltammogrammes obtenus présentent des vagues redox du plomb qui confirme l'échange ionique. Les spectres SPX obtenus après trempage de l'électrode modifiée dans une solution de plomb confirment la présence du plomb à la surface de l'électrode. La voltammétrie cyclique pour l'électrode

avec du plomb adsorbé a montré que la réaction électrochimique qui a lieu à cette électrode est un processus de surface. Il est à noter que l'intensité du courant ou la valeur de la charge voltammétrique est proportionnelle à la concentration du métal en solution et que le taux de récupération est fonction de cette dernière. Il a été montré qu'avec cette électrode, la détection du plomb (II) à l'état de traces est instantanée, mais pour une adsorption optimale, cela dépendrait de certains paramètres tels que la vitesse de balayage, le temps d'immersion et aussi le pH de la solution d'immersion. L'étude portant sur la variation du pH de la solution de Pb (II) a montré que pour une concentration de 10^{-4} M de nitrate de plomb, le taux d'adsorption est maximal pour un pH 7 car le plomb se trouve sous sa forme monovalente $\text{Pb}(\text{OH})^+$. L'électrode préparée présente une bonne stabilité après une conservation à long terme, et finalement elle peut être réutilisée pour d'autres analyses parce que la surface de l'électrode est facilement renouvelable. La limite de détection de l'électrode par rapport aux ions Pb^{2+} est $0,034 \mu\text{g.L}^{-1}$. Elle est inférieure à toutes les valeurs révélées par l'article de Fan et collaborateurs (Fan *et al.*, 2009).

Une des principales perspectives de ces travaux est d'analyser simultanément, de manière sélective plusieurs espèces métalliques contenues dans une même solution. La détermination du cadmium contenu dans une même solution que le plomb a été faite mais l'étude doit être aussi poussée pour mieux maîtriser tous les paramètres de l'analyse des métaux lourds en solution aqueuse.

ANNEXE A

Paramètres obtenus pour l'ajustement des spectres SPX des niveaux P 2p (Figure 3.13) et N 1s (Figure 3.14) pour une électrode modifiée à partir d'une solution de 1 mM de $^+N_2-C_6H_4-CH_2-PO_3H_2$ (4-ABPA 19,7 mg, $NaNO_2$ 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à -300 mV (par rapport à $E_{pic} = 0$ V) pendant 4 min.

P 2p	Energie de liaison (eV)	% Aire du pic	FWHM ^a (eV)
PO_3^{2-}, PO_3H^-	133,0	67	1,43
PO_3H_2	134,0	33	1,43

a. Full-width at half-maximum, largeur à mi-hauteur

N 1s	Energie de liaison (eV)	% Aire du pic	FWHM (eV)
-N=N-	399,6	74	1,88
$-NH_3^+$	401,9	26	1,88

ANNEXE B

Paramètres obtenus pour l'ajustement des spectres SPX des niveaux C 1s (Figure 4.11), P 2p (Figure 4.12) et N 1s (Figure 4.13) pour une électrode modifiée par oxydation d'amine (4-ABPA 19,7 mg dans 100 mL de H₂SO₄ 0,05 M) à 1,23 V pendant 4 min.

P 2p	Energie de liaison (eV)	% Aire du pic	FWHM (eV)
PO ₃ ²⁻ , PO ₃ H ⁻	133,0	67	1,40
PO ₃ H ₂	134,0	33	1,40

N 1s	Energie de liaison (eV)	% Aire du pic	FWHM (eV)
C-NH-	399,6	83	1,90
-NH ₃ ⁺	401,9	17	1,86

C 1s	Energie de liaison (eV)	% Aire du pic	FWHM (eV)
C-C, C ₆ H ₅ -	284,0	80	1,50
-CH ₂ , C-N	285,7	17	1,50
C=O, C-O	288,0	3	1,50

ANNEXE C

Paramètres obtenus pour l'ajustement des spectres SPX du niveau Pb 4f d'une électrode de papier carbone modifiée à partir d'une solution de 1 mM de ${}^+N_2-(C_7H_6)-PO_3H_2$ (4-ABPA 19,7 mg, $NaNO_2$ 6,9 mg dans 100 mL de H_2SO_4 0,05 M) à -0,3 V pendant 4 min. après trempage pendant 1 heure dans une solution de $Pb(NO_3)_2$ 10^{-4} M de pH 5.

Pb 4f	Energie de liaison (eV)	% Aire du pic	FWHM (eV)
$4f_{7/2}$	138,0	56	1,36
$4f_{5/2}$	143,0	44	1,36

BIBLIOGRAPHIE

- Agullo, J., S. Canesi, F. Schaper, M. Morin et D. Bélanger. 2012. «Formation and reactivity of 3-diazopyridinium cations and influence on their reductive electrografting on glassy carbon.». *Langmuir*, vol. 28, p. 4889-4895.
- Allongue, P., M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson et J.-M. Savéant. 1997. «Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 119, p. 201-207.
- Andrieux, C. P., F. Gonzalez et J. -M. Savéant. 2001. «Homolytic and heterolytic radical cleavage in the Kolbe reaction. Electrochemical oxidation of arylmethyl carboxylate ions». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 498 p. 171-180.
- Andrieux, C. P., et J. Pinson. 2003. «The Standard Redox Potential of the Phenyl Radical/Anion Couple». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no 48, p. 14801-14806.
- Anonyme. 2012. «PH-1 Module for iPhone®/iPad®/iPod, http://www.coleparmer.ca/Product/pH_Module_only_for_iPhone_iPad_or_iPod/EW-05760-12, consulté le 05-12-12.».
- Armstrong, K. C., C. E. Tatum, R. N. Dansby-Sparks, J. Q. Chambers et Z.-L. Xue. 2010. «Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode». *Talanta*, vol. 82, no 2, p. 675-680.
- Baranton, S., et D. Bélanger. 2005. «Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of in situ generated diazonium cations.». *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, p. 24401-24410.
- Barbier, B., J. Pinson, G. Desarmot et M. Sanchez. 1990. «Electrochemical Bonding of Amines to Carbon Fiber Surfaces Toward Improved Carbon-Epoxy Composites». *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no 6, p. 1757-1764.

- Bard, A. J, R. Parson et J. Jordan. 1985. «Standard Potentials in Aqueous Solutions». *Marcel Dekker, NY*.
- Bard, A. J., et L. R. Faulkner. 1984. «Électrochimie, Principes, Méthodes et Applications.». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 161, no 1, p. 215-215.
- Boeckx, R. L. 1986. «Lead poisoning in children». *Anal. Chem.*, vol. 58, no 2, p. 274A-287A.
- Bourlinos, A. B., D. Gournis, D. Petridis, T. Szabo', A. Szeri et I. Dekany. 2003. «Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids». *Langmuir*, vol. 19, p. 6050-6055.
- Breton, T., et D. Bélanger. 2008. «Modification of carbon electrode with aryl groups having an aliphatic amine by electrochemical reduction of in situ generated diazonium cations.». *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 24, p. 8711-8718.
- Cotton, F. A. , et G. Wilkinson. 1972. «Zinc, cadmium and mercury. Dans: Advanced inorganic chemistry. 3^e édition. Interscience. Publishers». p. 503.
- Dean, J. A. 1992. *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th edition, 1436 p.
- Degefa, T. H., B. S. Chandravanshi et A. H. Alemu. 1999. «Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead (II) with N-p-Chlorophenylcinnamo- hydroxamic Acid Modified Carbon Paste Electrode». *Electroanal.*, vol. 11, p. 1305-1311.
- Delamar, M., R. Hitmi, J. Pinson et J.-M. Savéant. 1992. «Covalent Modification of Carbon Surfaces by Aryl Radicals Generated from the Electrochemical Reduction of Diazonium Salts». *J.Am.Chem.Soc.*, p. 5883-5884.
- El Idrissi, L. 2009. «Citotoxicité du cadmium, du plomb et du mercure et caractérisation du transport membranaire du cadmium dans les cellules alvéolaires (A549) et bronchiolaires (H441)». Montréal, Biologie, UQAM, 88 p.

- El Mhammedi, M. A., M. Achak et A. Chtaini. 2009. «Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂-modified carbon-paste electrode for the determination of trace lead(II) by square-wave voltammetry.». *J hazard mater*, vol. 161, p. 55-61.
- Environnement Canada, (2013). Recherche en ligne des données de l'Inventaire national des rejets de polluants - Données déclarées par les installations. Ministère de l'environnement. Ottawa
- Fan, L., J. Chen, S. Zhu, M. Wang et G. Xu. 2009. «Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts». *Electrochem. Commun.*, vol. 11, p. 1823-1825.
- Feng, X., G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu et K. M. Kemner. 1997. «Functionalized Monolayers on Ordered Mesoporous Supports». *Science*, vol. 276, p. 923-926.
- Fleischer, M., A. F. Sarofim, D. W. Fassett, P. Hammond, H. T. Shacklette, L. C. T. Nisbet et S. Epstein. 1974. «Environmental Impact of Cadmium: A Review by the Panel on Hazardous Trace Substances». *Environ. Health Perspect.*, vol. 7, p. 253.
- Friberg, L., M. Piscator, G. F. Nordberg et T. Kjellstrom (1974). Cadmium in the environment, 2nd ed., Cleveland, CRC Press.
- Grondein, A., et D. Bélanger. 2012. «Covalent grafting of aminated compounds on Vulcan XC72R by melamine in situ diazotization». *Carbon*, vol. 50, no 12, p. 4335-4342.
- Hamouche, H. 1999. «Adsorption des métaux lourds sur des électrodes de papier carbone modifiées par des groupements phényles substitués ». Montréal, Chimie, UQAM, 111 p.
- Hampel, C. A. (1968). The Encyclopedia of the Chemical Elements. Reinhold Book Corporation. New York: 849 p

- Harris, D. C. 2005. «Exploring Chemical Analysis, 3rd Edition». *J. Chem. Educ.*, vol. 82, no 5, p. 685.
- Hwanga, G. H., W. K. Hana, J. S. Park et S. G. Kanga. 2008. «Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode». *Talanta*, vol. 76, no 2, p. 301-308.
- Kariuki, J. K., et M. T. McDermott. 2001. «Formation of Multilayers on Glassy Carbon Electrodes via the Reduction of Diazonium Salts». *Langmuir*, vol. 17, p. 5947-5951.
- Keszthelyi, T., Z. Paszti, T. Rigó, O. Hakkel, J. Telegdi et L. Guzzi. 2006. «Investigation of solid surfaces modified by Langmuir-Blodgett monolayers using sum-frequency vibrational spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.». *J phys. chem. B*, vol. 110, p. 8701-8714.
- Kieffer, W. F. 1975. «CRC Handbook of Chemistry and Physics». *J. Chem. Educ.*, vol. 52, no 2, p. A142.
- Kissinger, P. T., et W. R. Heineman. 1983. «Cyclic Voltammetry». *J. Chem. Educ.*, vol. 60, p. 702-706.
- Le, X. T., P. Viel, P. Jégou, A. Sorin et S. Palacin. 2009. «Electrochemical-switchable polymer film: An emerging technique for treatment of metallic ion aqueous waste». *Separation and Purification Technology*, vol. 69, p. 135-140.
- Le, X. T., G. Zeb, P. Jégou et T. Berthelot. 2012. «Electrografting of stainless steel by the diazonium salt of 4-aminobenzylphosphonic acid». *Electrochimica Acta*, vol. 71, p. 66-72.
- Li, X. L., Y. Wan et C. Sun. 2004. «Covalent modification of a glassy carbon surface by electrochemical oxidation of *p*-aminobenzene sulfonic acid in aqueous solution». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 569, p. 79-87.
- Liu, J., et S. Dong. 2000. «Grafting of diaminoalkane on glassy carbon surface and its functionalization». *Electrochem. Commun.*, vol. 2, p. 707-712.

- Lymburner, D. B (1974). Environmental contaminants inventory study No. 2. The production, use and distribution of cadmium in Canada. Report Series No. 39, Centre canadien des eaux intérieures, Direction des eaux intérieures, Ottawa
- Marwan, J., T. Addou et D. Bélanger. 2005. «Functionalization of Glassy Carbon Electrodes with Metal-Based Species». *Chem. Mater.*, vol. 17, p. 2395-2403.
- McCreery, R. L. 2008. «Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry». *Chem. Rev.*, vol. 108, p. 2646-2687.
- Ortiz, B., C. Saby, G. Y. Champagne et D. Bélanger. 1998. «Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts . 2 . Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 455, p. 75-81.
- Oztekin, Y., M. Tok, H. Nalvuran, S. Kiyak, T. Gover, Z. Yazicigil, A. Ramanaviciene et A. Ramanavicius. 2010. «Electrochemical modification of glassy carbon electrode by poly-4-nitroaniline and its application for determination of copper(II)». *Electrochim. Acta*, vol. 56, no 1, p. 387-395.
- Oztekin, Y., Z. Yazicigil, A. Ramanaviciene et A. Ramanavicius. 2011. «Polyphenol-modified glassy carbon electrodes for copper detection». *Sens Actuators B: Chem.*, vol. 152, p. 37-48.
- Pinnavaia, T. J., et L. Mercier. 1997. «Access in Mesoporous Materials: Advantages of a Uniform Pore Structure in the Design of a Heavy Metal Ion Adsorbent for Environmental Remediation». *Adv. Mater.*, vol. 9, p. 500-503.
- Pognon, G., T. Brousse et D. Bélanger. 2011. «Effect of molecular grafting on the pore size distribution and the double layer capacitance of activated carbon for electrochemical double layer capacitors». *Carbon*, vol. 49, no 4, p. 1340-1348.
- Potvin, R. 2004. «Réduction de la toxicité des effluents des mines de métaux de base et précieux à l'aide de méthodes de traitement biologique». Abitibi-Témiscamingue, Géologie, UQAT, 46 p.

- Raghu, G. K., S. Sampath et M. Pandurangappa. 2012. «Chemically functionalized glassy carbon spheres: a new covalent bulk modified composite electrode for the simultaneous determination of lead and cadmium». *J. Solid State Electrochem*, vol. 16, p. 1953-1963.
- Saby, C., B. Ortiz, G. Y. Champagne et D. Bélanger. 1997. «Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts . 1 . Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups». *Langmuir*, vol. 7463, p. 6805-6813.
- Santé Canada, (2012). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada – Tableau sommaire. Bureau de l'eau, de l'air et des changements climatiques. Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs. Ottawa
- Sastry, M., V. Patil et K. S. Mayya. 1997. «Selective binding of divalent cations at the surface of self-assembled monolayers of an aromatic bifunctional molecule studied on a quartz crystal microbalance». *J. phys. chem.*, vol. 5647, p. 1167-1170.
- Scott, K. 1998. «Electrochemical processes for clean technology». *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 73, no 1, p. 76–77.
- Stone, Al. T., R. F. Carbonaro, Y. Wang et C. F. Whitehead. 2001. «Adsorption of free chelating agents and their metal ion complexes at the mineral/water interface: distinctive probe molecules for exploring surface chemistry.». In, sous la dir. de, p. 1002-1007.
- Svobodová, E., L. Baldrianová, S. B. Hočevar et I. Švancara. 2012. «Electrochemical Stripping Analysis of Selected Heavy Metals at Antimony Trioxide-Modified Carbon Paste Electrode». *Carbon*, vol. 7, p. 197-210.
- Toupin, M., et D. Bélanger. 2008. «Spontaneous functionalization of carbon black by reaction with 4-nitrophenyldiazonium cations.». *Langmuir*, vol. 24, p. 1910-1917.
- UVED. 2012. http://www.emse.fr/site/VIVIEN/co/2_Resines_echangeuses_ions.html. Consulté le 21-07-12.

- Vilà, N., et D. Bélanger. 2012. «Mixtures of functionalized aromatic groups generated from diazonium chemistry as templates towards bimetallic species supported on carbon electrode surfaces». *Electrochim. Acta*, vol. 85, p. 538-547.
- Viyannalage, L. T., S. Bliznakov et N. Dimitrov. 2008. «Electrochemical method for quantitative determination of trace amounts of lead.». *Anal. Chem.*, vol. 80, p. 2042-2049.
- Vollhardt, K. P. C., et N. E. Schore. 2004. «*Traité de chimie organique*». Paris: De Bœck Université, 1300 p.
- Weinberg, N. L., et T. B. Reddy. 1973. «Electrochemical oxidation of the surface of graphite fibres». *J. Appl. Electrochem.*, vol. 3 no 1, p. 73-75.
- Weissmann, M., O. Crosnier, T. Brousse et D. Bélanger. 2012. «Electrochemical study of anthraquinone groups, grafted by the diazonium chemistry, in different aqueous media-relevance for the development of aqueous hybrid electrochemical capacitor». *Electrochimica Acta*, vol. 82, p. 250-256.
- Wong, S. L., et E. J. D. Lye (2008). Taux de plomb, de mercure et de cadmium chez les Canadiens, Statistique Canada, Ottawa, Ontario.
- Yamagata, N., et I. Shigematsu. 1970. «Cadmium pollution in perspective. Bull. (Tokyo)». *Bull. Inst. publ. Hlth.*, vol. 19, no 1, p. 1-27.
- Yang, G., B. Liu et S. Dong. 2005. «Covalent modification of glassy carbon electrode during electrochemical oxidation process of 4-aminobenzylphosphonic acid in aqueous solution». *J. Electroanal. Chem.*, vol. 585, p. 301-305.
- Yu, Y., Y. Zhou, L. Wu et J. Zhi. 2012. «Electrochemical Biosensor Based on Boron-Doped Diamond Electrodes with Modified Surfaces». *International Journal of Electrochemistry*, vol. 2012, p. 1-10.