

# UNIVERSITÉ FRANÇOIS – RABELAIS DE TOURS

*ÉCOLE DOCTORALE Energie - Matériaux - Sciences de la Terre et de l'Univers*

**Equipe GREMAN - CEA/DAM le Ripault, MONTS**

## THÈSE présentée par :

**Sébastien DELILE**

soutenue le : **19 décembre 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François – Rabelais de Tours**

Discipline/ Spécialité : Chimie / Electrochimie Analytique

## Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces d'explosifs par concentration en milieu liquide

**THÈSE dirigée par :**

**CASSIR Michel**  
**PALMAS Pascal**

Professeur, ENSCP ParisTech, Paris  
Ingénieur-chercheur HDR, CEA/DAM le Ripault, Monts

**RAPPORTEURS :**

**BEDIOUI Fethi**  
**HAUCHARD Didier**

Directeur de recherche, UPCI Chimie ParisTech, Paris  
Maître de conférences HDR, ENS Chimie Rennes, Rennes

**JURY :**

**BEDIOUI Fethi**  
**CASSIR Michel**  
**HAUCHARD Didier**  
**KANOUI Frédéric**  
**LAIR Virginie**  
**LEMORDANT Daniel**  
**PALMAS Pascal**  
**TRAN VAN François**

Directeur de recherche, UPCI ParisTech, Paris  
Professeur, ENSCP ParisTech, Paris  
Maître de conférences HDR, ENS Chimie Rennes, Rennes  
Directeur de recherches, ESPCI ParisTech, Paris  
Maître de conférences, ENSCP ParisTech, Paris  
Professeur, Université François Rabelais, Tours  
Ingénieur-chercheur HDR, CEA/DAM le Ripault, Monts  
Professeur, Université François Rabelais, Tours

**Membre invité :**

**MAILLOU Thierry**

Ingénieur-chercheur, CEA/DAM le Ripault, Monts



---

## Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier le CEA le Ripault d'avoir accepté ma candidature et de m'avoir accueilli pour effectuer ma thèse, en particulier le directeur ainsi que mes différents responsables hiérarchiques et chargés de projets. Je leur suis reconnaissant pour les moyens qu'ils ont mis à ma disposition pour mener à bien mes travaux et également pour m'avoir permis de communiquer mes résultats à de nombreuses reprises. Je souhaite aussi adresser mes remerciements au CEA et à la Région Centre pour avoir financé ce projet.

Je souhaite remercier messieurs Fethi Bedioui et Didier Hauchard d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail. Je remercie également messieurs Daniel Lemordant, Frédéric Kanoufi et François Tran Van pour leur participation au jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes deux directeurs de thèse Michel Cassir et Pascal Palmas ainsi qu'à mes deux encadrants Virginie Lair et Thierry Maillou qui ont su me guider et m'épauler tout au long de ces trois années.

Je remercie tous les membres du Laboratoire de Caractérisation des Matériaux Organiques avec qui j'ai travaillé au quotidien. Chacun d'eux a contribué à mes travaux à un moment ou à un autre, que ce soit par le prêt d'un appareil, en partageant ses connaissances, ou encore par une discussion autour d'une tasse de café.

Je remercie plus particulièrement les analystes qui m'ont aidé : Pascal Palmas pour les spectres RMN, Alexandre Forzy pour les images AFM et Christophe Méthivier du Laboratoire de Réactivité des Surfaces pour les spectres PM-IRRAS et XPS ainsi que les clichés MEB. J'exprime également toute ma gratitude à Arnaud Legendre, Mathilde Boulingre et Adeline Aussage, les stagiaires qui se sont succédés sur le projet Nébulex et qui m'ont apporté énormément d'aide et de soutien.

Je tiens également à remercier les personnes avec qui j'ai passé de bons moments sur le centre et en dehors, notamment Charlotte, Arnaud et Elzéar pour ne nommer qu'eux.

Je remercie infiniment ma famille et mes amis qui m'ont soutenu pendant toutes mes études, pendant cette thèse et qui, j'en suis sûr, continueront à me soutenir dans l'avenir. Enfin, je remercie Ameline, ma femme, d'être à mes côtés, de m'écouter et de me conseiller, mais également de me booster quand le besoin s'en fait sentir.

Un grand merci à tous !

---

## Résumé

Nébulex est un appareil permettant de solubiliser les vapeurs d'analyte présentes dans l'atmosphère *via* la formation d'un spray. L'objet de ce travail est de développer un nouveau système de détection *in-situ* par électrochimie pour le nitrométhane, un constituant de compositions explosives artisanales. Les paramètres ont d'abord été optimisés pour évaluer la limite de détection qui peut être atteinte avec un système simple et robuste. Le mécanisme de réaction a été revisité dans nos conditions spécifiques et comparé à celui décrit dans la littérature. Ensuite, différentes voies de fonctionnalisation d'électrodes ont été explorées afin d'améliorer la répétabilité de la mesure et la sensibilité au nitrométhane. Enfin, le système de détection a été miniaturisé et intégré au prototype Nébulex. Des essais de détection de vapeurs ont pu être menés, conduisant à un temps de détection de l'ordre de la minute pour des teneurs en nitrométhane de quelques ppm<sub>v</sub>.

Mots-clefs : Détection, Electrochimie, Explosifs, Nitrométhane

## Résumé en anglais

Nebulex is a device allowing the solubilization of atmospheric analyte vapors *via* a spray formation. The aim of this work is to develop a new *in-situ* electrochemical detection system for the nitromethane, a constituent of home-made explosives. The parameters were first optimized to determine the limit of detection which can be reached with a simple and robust system. The reaction mechanism was revisited in our specific conditions and compared to the one described in the literature. Next, several functionalization ways were explored to enhance the measurement stability and the sensitivity for nitromethane. Finally, the detection system was miniaturized and integrated to the Nebulex prototype. Vapor detection experiments were performed, leading to detection time in the range of a minute for few ppm<sub>v</sub> of nitromethane content.

Keywords : Detection, Electrochemistry, Explosives, Nitromethane

---

# Table des matières

Remerciements .....	3
Résumé.....	4
Résumé en anglais.....	4
Table des matières.....	5
Introduction générale.....	9
Chapitre I Détection d'explosifs : contexte actuel et état de l'art .....	13
I.1 Contexte géopolitique .....	14
I.2 Les explosifs.....	16
I.3 Etat de l'art des techniques de détection d'explosifs .....	19
I.3.1 Techniques d'analyse de laboratoire.....	20
I.3.2 Techniques d'analyse transposables sur le terrain.....	21
I.3.3 Détection par électrochimie.....	23
I.3.3.1 Détection des peroxydes .....	23
I.3.3.2 Détection des nitramines.....	24
I.3.3.3 Détection des esters nitriques .....	25
I.3.3.4 Détection des nitroaromatiques .....	26
I.4 Etat de l'art des techniques de détection du nitrométhane .....	30
I.4.1 Méthodes développées pour la détection du nitrométhane .....	31
I.4.2 Détection du nitrométhane par électrochimie .....	32
I.4.2.1 Mécanisme de réduction .....	32
I.4.2.2 Fonctionnalisations d'électrode .....	36
I.5 Conclusion.....	38
Chapitre II Théorie et mise en œuvre expérimentale .....	41
II.1 Le prototype Nébulex.....	42
II.1.1 Principe de fonctionnement.....	42
II.1.2 Le prototype Nébulex.....	44
II.1.3 Performances du prototype V1.....	45
II.1.3.1 Détection colorimétrique des peroxydes.....	45
II.1.3.2 Durée de fonctionnement et robustesse .....	46
II.2 Banc de génération de vapeurs .....	47
II.3 L'électrochimie.....	48
II.3.1 Aspects théoriques .....	48
II.3.2 Méthodes de mesure .....	50
II.3.2.1 Voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) .....	50

II.3.2.2	Voltampérométrie cyclique (CV) .....	52
II.3.2.3	Voltampérométrie différentielle à impulsions constantes surimposées (DPV).....	53
II.3.2.4	Voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV).....	54
II.3.2.5	Chronoampérométrie et coulométrie .....	55
II.3.2.6	Conclusions.....	55
II.3.3	Mise en œuvre expérimentale.....	56
II.3.3.1	Solution électrolytique .....	56
II.3.3.2	Potentiostat et cellule électrochimique.....	56
II.3.3.3	Electrodes .....	57
II.3.4	Intégration de l'électrochimie dans le prototype Nébulex.....	58
II.3.4.1	Electrodes imprimées (SPE) .....	59
II.3.4.2	Cellule en flux.....	60
II.4	Résonance Magnétique Nucléaire .....	61
II.4.1	Principe de base .....	61
II.4.2	Appareillage.....	62
II.4.3	Séquences de mesure .....	63
II.4.3.1	RMN $^1\text{H}$ .....	63
II.4.3.2	RMN $^{13}\text{C}$ .....	64
II.4.3.3	RMN $^{14}\text{N}$ .....	64
II.4.3.4	Cartes à deux dimensions.....	65
II.5	Caractérisation de surface .....	66
II.5.1	Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS) .....	66
II.5.1.1	Principe de base .....	66
II.5.1.2	Appareillage .....	67
II.5.1.3	Séquence de mesure .....	67
II.5.2	Spectroscopie photoélectronique X (XPS) .....	68
II.5.2.1	Principe de base .....	68
II.5.2.2	Appareillage .....	69
II.5.2.3	Séquence de mesure .....	69
Chapitre III	Optimisation d'un système simple pour la détection électrochimique du nitrométhane et étude de son mécanisme de réduction.....	71
III.1	Optimisation des paramètres de détection .....	72
III.1.1	Milieu électrolytique.....	72
III.1.2	Matériaux d'électrodes de travail.....	74
III.1.3	Techniques voltampérométriques .....	76
III.2	Performances obtenues.....	78

III.3	Etude du mécanisme de réduction.....	80
III.3.1	Etude mécanistique par voltampérométrie .....	81
III.3.2	Caractérisation des produits formés après électrolyse .....	83
III.3.3	Détermination du nombre d'électrons échangés .....	88
III.4	Conclusions .....	90
Chapitre IV Fonctionnalisations de l'électrode de travail pour la détection du nitrométhane .		93
IV.1	Monocouches auto-assemblées de thiols sur or .....	94
IV.1.1	Principe de formation de la monocouche .....	95
IV.1.2	Précurseurs thiols utilisés et protocole de dépôt .....	96
IV.1.3	Essais de détection du NM.....	97
IV.1.4	Caractérisations de surface.....	101
IV.1.5	Conclusions .....	104
IV.2	Monocouches auto-assemblées de thiols sur cuivre .....	104
IV.2.1	Protocole de dépôt.....	105
IV.2.2	Essais de détection du NM.....	105
IV.2.3	Conclusions .....	107
IV.3	Greffage électrochimique par les sels de diazonium .....	107
IV.3.1	Principe de greffage par la voie diazonium.....	107
IV.3.2	Précurseurs diazonium utilisés et protocole de dépôt.....	109
IV.3.3	Formation du dépôt.....	111
IV.3.4	Essais de détection du NM.....	112
IV.3.5	Caractérisations de surface.....	117
IV.3.6	Conclusions .....	118
IV.4	Dépôts de porphyrines et phtalocyanines .....	119
IV.4.1	Physisorption de tétraphénylporphyrines.....	120
IV.4.2	Electro-dépôt de phtalocyanine de nickel.....	122
IV.4.3	Co-dépôt de phtalocyanine de fer avec une matrice chitosan .....	124
IV.5	Conclusions .....	125
Chapitre V Détection de vapeurs de nitrométhane avec Nébulex .....		127
V.1	Performances et répétabilité des SPE .....	128
V.1.1	Répétabilité de la pseudo-électrode de référence de la SPE.....	129
V.1.2	Performances par étude du couple ferri-ferrocyanure en voltampérométrie cyclique .....	130
V.1.3	Répétabilité et performance en détection du nitrométhane.....	130
V.1.4	Conclusions .....	132
V.2	Tests préliminaires avant intégration dans Nébulex .....	132
V.2.1	Détection en régime continu du nitrométhane en solution .....	132

---

V.2.2	Test de détection de vapeurs avec un système de bulleur .....	134
V.2.3	Solubilisation du nitrométhane avec Nébulex et quantification des vapeurs générées .....	136
V.2.4	Conclusions .....	137
V.3	Détection de vapeurs avec Nébulex.....	138
V.3.1	Intégration de la mesure électrochimique au prototype .....	138
V.3.2	Détection de vapeurs au laboratoire.....	140
V.3.3	Détection de vapeurs en mesure d'ambiance.....	141
V.3.4	Conclusions .....	143
V.4	Conclusions .....	143
	Conclusion générale.....	145
	Bibliographie .....	149
	Listes.....	169
	Liste des tableaux .....	170
	Liste des figures .....	171
	Liste des annexes .....	179
	Annexes .....	181
	Résumé.....	195
	Abstract.....	195



---

# **Introduction générale**

# Introduction

---

Depuis plusieurs décennies, le monde est frappé par des attentats à la bombe, occasionnant d'importantes pertes humaines et matérielles. La détection d'explosifs est un des moyens les plus efficaces pour prévenir ces actes et ainsi garantir la sécurité des citoyens. Les explosifs appartiennent à diverses familles chimiques mais certains groupements (nitro et peroxyde par exemple) sont fréquemment présents dans ces molécules. Les précurseurs de synthèse et les traceurs introduits volontairement dans les compositions explosives présentent également un intérêt à être étudiés.

La méthode la plus employée pour la détection des explosifs est l'utilisation du flair d'un chien spécialement dressé et entraîné à cette fin. Malgré la sensibilité exceptionnelle de l'odorat de cet animal, cette méthode souffre d'inconvénients majeurs dont la courte durée de temps de travail et les coûts de formation et d'entretien élevés. De nombreuses recherches visent à développer des technologies pour la détection d'explosifs pour remplacer efficacement les équipes cynophiles. Actuellement, les techniques fréquemment employées sont les scanners à rayons X ou à ondes millimétriques ainsi que la spectroscopie à mobilité ionique. Ces méthodes de mesures nécessitent toutefois d'identifier les éléments à inspecter et ne peuvent pas être appliquées pour une surveillance en continu de tout un environnement.

Dans ce contexte, le CEA le Ripault développe plusieurs dispositifs de détection d'explosifs, notamment par détection des vapeurs présentes dans l'air ambiant. Parmi ceux-ci, Nébulex est un appareil qui permet de solubiliser ces vapeurs *via* la formation d'un spray avec une solution réactive. Le haut débit d'aspiration de l'air ambiant (200 L/h) permet d'employer cet appareil pour la surveillance en continu de grands volumes d'air. Des réactifs colorimétriques et fluorescents ont été développés précédemment pour la détection *in-situ* des explosifs peroxydes. Les recherches présentées ici visent à doter ce dispositif d'un système de détection par électrochimie de vapeurs de nitrométhane (NM). Il s'agit plus précisément de trouver et caractériser une solution technique simple et robuste fonctionnant sous air atmosphérique.

Le NM est la plus simple des molécules contenant un groupement nitro et il peut être facilement trouvé dans le commerce de par son utilisation comme carburant dans le modélisme par exemple. Il est utilisé pour la synthèse d'explosifs nitrés et peut donc être trouvé à l'état de traces dans ceux-ci. De plus, il peut contribuer à la fabrication d'un engin explosif improvisé comme ce fut le cas lors de l'attentat à la bombe contre un bâtiment fédéral à Oklahoma City (U.S.A.) en 1995.

# Introduction

---

L'électrochimie est une technique de mesure rapide, sensible et peu onéreuse. Elle est de plus particulièrement adaptée pour la détection du NM car le groupement nitro présente une grande électro-activité en réduction. La littérature fournit de nombreux exemples de systèmes développés pour la détection électrochimique des nitroaromatiques comme le TNT. Cependant, très peu concernent la détection du NM et aucun système ne fonctionne en conditions atmosphériques, l'oxygène étant systématiquement éliminé par barbotage de gaz neutre dans la solution électrolytique.

L'étude présentée dans ce manuscrit est donc originale et vise à répondre à un besoin concret. Une étude bibliographique approfondie décrivant le contexte de l'étude et les développements réalisés jusqu'à présent sera exposée dans le premier chapitre de ce document. Dans le second chapitre, nous nous attacherons à décrire les principes des techniques et les méthodes expérimentales utilisés. Le troisième chapitre comportera deux volets. Le premier portera sur le choix et l'optimisation des méthodes électrochimiques ainsi que sur la détermination des limites de détection. L'objet du second volet sera l'étude mécanistique de l'électro-réduction du NM. Il s'agira de valider, dans nos conditions expérimentales, le schéma réactionnel décrit dans la littérature. Nous présenterons dans le chapitre IV les travaux de fonctionnalisation de l'électrode de travail visant à améliorer les performances de détection. Diverses voies seront étudiées telles que la formation d'une monocouche auto-assemblée de thiols, le greffage électrochimique de sel de diazonium et le dépôt de macrocycles de la famille des porphyrines et phtalocyanines. Enfin, le cinquième et dernier chapitre sera consacré à l'intégration du système de détection par électrochimie au prototype Nébulex. Les stratégies adoptées seront développées et les résultats obtenus lors des tests de détection de vapeurs de NM avec ce dispositif seront exposés.



---

# **Chapitre I**

## **Détection d'explosifs :**

### **contexte actuel et état de l'art**

## I.1 Contexte géopolitique

Au cours des dernières décennies, les actes terroristes se sont multipliés à travers le monde, entraînant de lourds dommages matériels et coûtant la vie à de nombreuses personnes. L'exemple le plus représentatif est la destruction des deux tours du World Trade Center à New-York le 11 septembre 2001 revendiquée par le groupe Al Qaeda [1]. Cet acte a causé la mort de 2973 personnes, a sérieusement endommagé l'économie mondiale, et a de plus déclenché la guerre d'Afghanistan de 2001 [2]. Depuis cette date, la sécurité dans les aéroports a été revue à la hausse, évitant ainsi jusqu'à aujourd'hui une réédition de ces attentats.

Un autre type d'attentats, l'attentat à la bombe, est également très meurtrier. On peut notamment citer entre autres :

- l'attentat d'Oklahoma en 1995 où une camionnette remplie de nitrate d'ammonium et de nitromethane a explosé devant un bâtiment fédéral, tuant 169 personnes [3];
- le triple attentat à la bombe de Bali en 2002, faisant 202 morts, principalement des touristes [4];
- les attentats de Madrid en 2004, où une dizaine de bombes ont explosé simultanément sur 4 trains urbains à l'heure de pointe, faisant 191 morts [5];
- les attentats suicides de Londres en 2005, touchant les transports en commun de Londres ont fait 52 morts [3];
- plus récemment, 2 bombes ont explosé lors du marathon de Boston en 2013, faisant 3 victimes et plus de 170 blessés [6].

Les attentats à la bombe sont également très nombreux dans les zones de conflits et d'occupation. Ils sont en effet un moyen très efficace de mener une guérilla et d'infliger de lourds dommages. Les cibles de ces attentats sont généralement des lieux très fréquentés comme les bâtiments publics, les centres commerciaux ou encore les transports en commun. Une variante de ce type d'attentat consiste à dissimuler des explosifs dans un colis, comme ce fut le cas pour l'attentat déjoué des colis piégés en provenance du Yémen le 5 novembre 2010, où deux colis à destination des Etats-Unis contenaient des cartouches d'encre d'imprimante remplies d'explosifs [7].

La prévention de ces actes est d'une importance capitale pour la communauté internationale. Le moyen le plus efficace est naturellement assuré par les services

# Chapitre I

---

gouvernementaux de renseignements et de surveillance qui permettent de détecter la menace avant même sa mise à exécution. Cependant, dans le cas d'actes isolés ou préparés dans la plus grande discrétion, les appareils de détection de traces d'explosifs sont le dernier rempart contre un attentat à la bombe. Ces appareils se doivent d'être très sensibles, afin de pouvoir détecter la présence d'une menace à partir des résidus d'explosifs présents sur le terroriste ou à partir des vapeurs qui émanent de l'engin explosif. Ils doivent également détecter la menace le plus rapidement possible et dans la mesure du possible identifier quel type d'explosif est impliqué et en quelles quantités. A l'heure actuelle, aucun appareil ne peut prétendre répondre à l'intégralité de ces besoins, laissant place à de nombreux recherches et développements.

Dans le cadre de la lutte antiterroriste, la France finance un programme de lutte contre les risques nucléaires, radiologiques, biologiques, chimiques et explosifs. Ce programme implique de nombreux partenaires dont le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA). Une de ses missions est de développer des détecteurs permettant de répondre aux différentes menaces. De par sa connaissance des explosifs, le site du CEA le Ripault est engagé sur la thématique de détection d'explosifs. Plusieurs technologies ont ainsi été mises au point et des démonstrateurs ont été conçus afin de valider les performances [8,9].

Parmi ces technologies, le dispositif Sypodex utilise l'adsorption de vapeur sur une microbalance à quartz pour la détection d'explosifs [10,11]. Un autre appareil, Adagio, est constitué d'une lame de verre recouverte d'un matériau dont les propriétés de fluorescence sont altérées en présence d'explosif [12,13]. Un dispositif multi-capteurs, T-REX, combine ces deux technologies ainsi que la détection par onde acoustique de surface [14,15]. Associé à un puissant traitement de signal, T-REX est très sensible et permet l'identification des molécules détectées.

Une autre de ces technologies, Nébulex [16,17], est un appareil qui permet de concentrer dans une phase liquide les particules et vapeurs présentes dans l'air ambiant *via* la formation d'un spray. Son fonctionnement ainsi que ses caractéristiques seront décrits plus en détails au paragraphe II.1. L'intérêt de cet appareil réside dans le grand volume d'air analysé et son fonctionnement en continu, permettant la surveillance en temps réel de grandes zones. Le second avantage est que les molécules sont concentrées dans la cuve de l'appareil, permettant de détecter d'infimes concentrations dans l'air si le temps d'exposition est suffisamment long. Jusqu'à présent, un réactif colorimétrique et un réactif fluorescent ont été développés pour la détection des peroxydes. Aucune méthode n'a encore été développée pour les explosifs de la famille des composés nitrés. C'est le développement

d'un nouveau système de détection pour ces molécules, par électrochimie, qui fait l'objet de ce manuscrit.

### I.2 Les explosifs

Par définition, un explosif est un corps chimique ou un mélange de corps chimiques qui, sous l'effet d'un stimulus extérieur, libère une grande quantité d'énergie de manière localisée et quasi-instantanée [18,19]. Selon la substance utilisée et la sollicitation, l'explosion peut être une déflagration, où le régime de propagation de la combustion de la matière explosible est subsonique, de quelques cm/s à quelques centaines de m/s, ou alors une détonation : régime de propagation supersonique, jusqu'à plusieurs km/s [20].

Les explosifs trouvent des applications dans différents domaines. Dans le domaine civil, ils peuvent servir pour la démolition d'un édifice, le déclenchement d'une avalanche, l'exploitation minière ou les feux d'artifices par exemple. Les explosifs sont très présents dans le domaine militaire, en tant que propulseur pour les munitions et roquettes, en tant que charge destructrice dans les obus et missiles ou encore dans les mines antipersonnel.

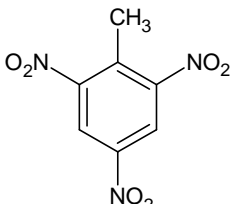
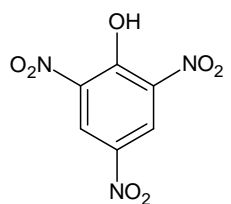
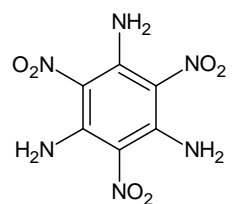
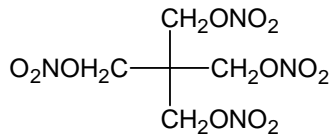
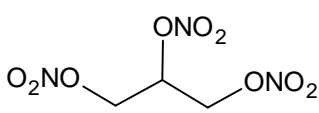
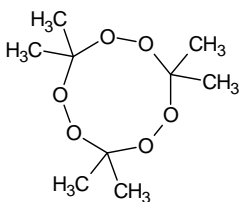
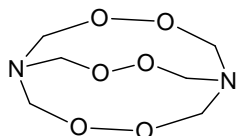
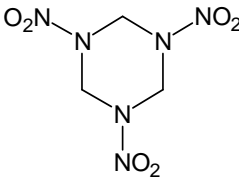
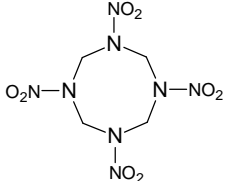
Les explosifs peuvent être classés selon différentes familles chimiques. Leur structure chimique comprend généralement des éléments oxydables, ou des groupements explosophores comme les groupements nitros, les ester nitriques, les peroxydes ou encore les nitramines [19]. Quelques exemples de composés explosifs sont présentés dans le Tableau I.1. Les compositions explosives sont généralement formulées à partir d'un de ces corps purs ou d'un mélange de ceux-ci, auxquels peuvent s'ajouter des liants et / ou des stabilisants. Par exemple [18,20], le C4 est composé de RDX (cyclo-triméthylène-trinitramine) et de liant, la dynamite est composée de nitroglycérine et de nitrocellulose, le Semtex® est composé de RDX, de PETN (tétranitrate de pentaérythrite ou pentrite) et de liant, etc...

Les explosifs sont également divisibles en deux classes : les primaires et les secondaires [19]. Les explosifs primaires sont très sensibles et peuvent entrer en régime de détonation s'ils sont sujets à un choc ou à une élévation de température. Les explosifs secondaires quant à eux sont plus puissants mais ont besoin d'une énergie plus grande pour détoner. L'onde de choc induite par la détonation d'un explosif primaire est généralement utilisée pour faire détoner un explosif secondaire



# Chapitre I

Tableau I.1. Structure chimique de quelques explosifs.

Nitro :			
	TNT	Acide picrique	TATB
Esters nitriques :			
	PETN	Nitroglycérine	
Peroxydes :			
	TATP	HMTD	
Nitramines :			
	RDX	HMX	

Du point de vue de la détection, d'autres constituants des compositions explosives sont intéressants à considérer : les traceurs et les précurseurs. Les traceurs sont ajoutés volontairement à la composition explosive lors de sa fabrication dans le but de la rendre plus facile à détecter, notamment grâce à leur pression de vapeur élevée. L'éthylène glycol dinitrate (EGDN) et le diméthylidinitrobutane (DMNB) sont largement utilisés dans la fabrication des explosifs plastiques notamment [21]. Les précurseurs quant à eux sont des intermédiaires de synthèse subsistant dans le produit final. Ils sont présents en très petite quantité mais sont parfois tout de même plus facilement détectables, comme pour les traceurs, grâce à leur pression de vapeur élevée. A titre d'exemple, le 2,4-dinitrotoluène (DNT) est régulièrement présent dans les compositions à base de 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) et l'eau oxygénée dans les compositions à base de peroxydes.

## Chapitre I

Dans le cas des attentats à la bombe, les terroristes synthétisent souvent eux-mêmes leurs explosifs à partir de précurseurs disponibles dans le commerce. Par exemple, le triacétone-triperoxyde (TATP) peut être fabriqué à partir d'eau oxygénée, d'acétone et d'un acide suivant un protocole assez simple. Une autre possibilité est l'utilisation d'une charge de type *nitrate-fuel* où du nitrate d'ammonium, un engrais, est mélangé à un carburant comme du diesel ou du nitrométhane (NM) pour donner une composition explosive très dévastatrice. Ces différentes compositions sont appelées des explosifs artisanaux. Ils ne sont généralement pas utilisés par les militaires car trop sensibles.

Le paramètre physico-chimique essentiel à considérer pour un détecteur de trace est la pression de vapeur de l'analyte ( $P_{\text{vap}}$ ). En effet, plus celle-ci est élevée, plus la concentration dans l'air de l'analyte sera élevée et donc, plus il sera facile de le détecter. Malheureusement, nombre d'explosifs ont une pression de vapeur très faible [22] (cf. Figure I.1). Le TNT par exemple a une pression de vapeur de seulement 9 ppb à 25°C. C'est pour cette raison que le DNT, avec une  $P_{\text{vap}}$  de 411 ppb, est souvent plus facilement détecté que le TNT alors qu'il n'est qu'à l'état de trace dans celui-ci. Nébulex étant un appareil permettant la mise en solution de l'analyte, la solubilité est une donnée très importante. La solubilité des explosifs ne suit pas de règle particulière, les différences de structure entre les différentes familles étant importantes. Cependant, peu d'entre eux sont solubles dans l'eau (ou alors avec des cinétiques lentes), ce qui implique d'utiliser un solvant organique et / ou un liquide ionique afin de pouvoir concentrer la plupart de ces analytes dans la cuve de l'appareil.

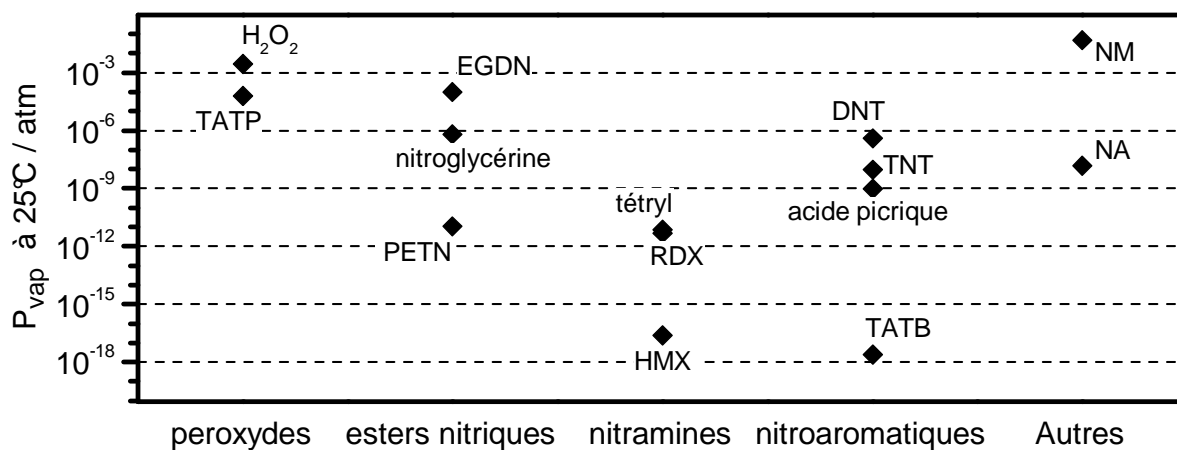


Figure I.1. Pression de vapeur de quelques explosifs à 25°C, données provenant de [22].

Les premiers développements du prototype Nébulex ont porté sur la détection de l'eau oxygénée.  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un produit vendu dans le commerce comme agent blanchissant (pour les textiles ou les décolorations capillaires) et comme désinfectant. On le retrouve dans les précurseurs des explosifs peroxydes mais aussi comme produit de leur dégradation [18].

De par ses propriétés oxydantes et sa capacité à libérer de l'oxygène, il peut également être présent comme constituant de mélange dans certaines compositions explosives artisanales.

Depuis, une autre cible est devenue d'intérêt pour le projet Nébulex : le nitrométhane (NM). Celui-ci est largement utilisé comme solvant dans l'industrie chimique, il est également utilisé comme carburant pour les roquettes, les sports motorisés (type dragster) ou encore le modélisme. Il a lui-même des propriétés explosives avec une vitesse de détonation supérieure à celle du TNT mais est extrêmement peu sensible, ce qui ne le classe pas dans la catégorie des corps explosifs (sauf s'il est en présence de sensibilisant [20,23]). Il peut également être utilisé comme précurseur pour la synthèse d'explosifs nitrés, ou encore en mélange avec du nitrate d'ammonium comme ce fut le cas lors des attentats d'Oklahoma City en 1995 [3].

Ces deux analytes, dont l'implication dans une attaque à la bombe n'est pas improbable, sont donc des cibles de choix pour le développement d'un détecteur de traces d'explosifs. De plus, leur pression de vapeur élevée et leur haute solubilité dans l'eau les rendent compatibles du principe de fonctionnement de Nébulex.

Ces deux molécules présentent également un danger pour la santé. En effet, le NM est considéré comme potentiellement cancérigène pour l'homme (groupe 1B), et de par ses applications dans l'industrie chimique, de nombreux travailleurs y sont exposés [24]. La valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) du NM est fixée à 100 ppm<sub>v</sub> en France et 20 ppm<sub>v</sub> aux Etats-Unis [25]. L'eau oxygénée, même si elle n'est pas cancérigène, est aussi soumise à réglementation et sa VLEP est de 1 ppm<sub>v</sub> en France comme aux Etats-Unis [26,27]. Cela signifie qu'en dehors de son application première de détecteur d'explosifs, Nébulex peut trouver une seconde application dans les mesures au poste de travail.

### **I.3 Etat de l'art des techniques de détection d'explosifs**

Le moyen de détection d'explosifs actuellement le plus utilisé est le flair du chien [28,29]. En effet, le chien dispose de beaucoup plus de récepteurs sensoriels que l'homme et peut détecter des substances présentes à des concentrations infimes dans l'air [30]. Cependant, le temps de travail d'un chien est relativement court, son odorat étant saturé rapidement et moins performant avec la fatigue de l'animal. De plus, le coût de formation et d'entretien d'un couple chien/maître-chien est élevé. C'est pourquoi de nombreuses études visent à développer des appareils ayant des performances similaires voire meilleures en minimisant les inconvénients imputés aux équipes cynophiles.

### I.3.1 Techniques d'analyse de laboratoire

Les explosifs étant pour la plupart des molécules organiques, ils peuvent être analysés par l'ensemble des techniques d'analyse chimique utilisées en routine en laboratoire [31]. Par exemple, les fragments observés en spectrométrie de masse peuvent être caractéristiques des explosifs, d'autant que les banques de données de cette technique sont très fournies. La sensibilité de cette technique est très élevée, atteignant le picogramme de matière analysée [32]. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est également une technique intéressante pour la détection d'explosifs étant donné que le groupement nitro (très présent dans la plupart des explosifs) possède une forte bande d'absorption vers  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  [29]. Cependant, l'infrarouge se révèle assez peu sensible pour l'analyse des explosifs peroxydes, principalement car le groupement peroxyde est dans le squelette de la molécule et non en substituant [33]. De plus l'IRTF est très dépendante de la composition de l'atmosphère traversée par le faisceau : l'eau et le dioxyde de carbone ayant de fortes bandes d'absorption dans les régions intéressantes du spectre infra-rouge. Ce dernier inconvénient peut être contourné par l'utilisation d'une lumière polarisée avec la spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS) par exemple [34]. La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN : du proton, du carbone et de l'azote principalement) se montre aussi très performante et permet d'identifier précisément une molécule par comparaison aux données expérimentales disponibles dans la littérature ou grâce à un logiciel de simulation [35]. Les différentes techniques chromatographiques (liquide, gazeuse et supercritique), qui consistent à éluer une phase mobile à travers une phase stationnaire, permettent de séparer les différents constituants d'un échantillon en fonction de leur affinité avec l'une ou l'autre des phases et de les détecter séparément [19]. Ces techniques permettent donc de séparer l'analyte d'intérêt de ses impuretés et contaminants ou encore de séparer des analytes entre eux et de déterminer leurs concentrations respectives dans le cas d'un mélange. Enfin, d'autres techniques de laboratoire peuvent être utilisées comme la diffraction des rayons X (DRX) [36] ou encore les techniques d'imagerie comme la microscopie électronique à balayage (MEB).

Ces techniques offrent des sensibilités très élevées et la possibilité d'identification structurale de l'analyte. Cependant, elles sont généralement coûteuses, difficilement miniaturisables et nécessitent un utilisateur expérimenté. La durée d'analyse peut être relativement longue, de quelques minutes pour l'acquisition d'un spectre IR à plusieurs dizaines d'heures pour un spectre de RMN  $^{15}\text{N}$ . L'inconvénient majeur de toutes les techniques d'analyse citées reste la difficulté de préparation de l'échantillon. En effet, il doit être sous une forme compatible avec la technique et le plus pur possible pour un maximum

de sensibilité. Le moyen le plus efficace consiste généralement à utiliser un frottis sur un élément suspect réalisé au moyen d'un coton, puis d'extraire le contenu du coton dans un solvant adapté. Dans le cas de la détection de vapeurs, ces techniques sont pour la plupart inefficaces.

### **I.3.2 Techniques d'analyse transposables sur le terrain**

Diverses technologies ont été développées afin de détecter la présence d'explosifs, notamment pour la sécurité dans les aéroports. Les portiques de détection aux rayons X permettent ainsi de visualiser à l'intérieur des bagages les objets pouvant ressembler à une arme ou une bombe, mais ne permettent pas une identification chimique d'explosif [1]. Pour l'inspection des passagers, deux types de scanners corporels ont été développés. Le premier utilise la rétrodiffusion des rayons X sur la peau afin de visualiser les objets pouvant être dissimulés sous les vêtements [37,38]. Cependant, l'irradiation aux rayons X, même s'ils sont de faible énergie dans ce cas, est fortement déconseillée et ce type de scanner est assez peu utilisé. Il a été depuis remplacé par les scanners corporels à ondes millimétriques [39,40]. Ce dernier fonctionne de la même manière qu'un scanner aux rayons X mais utilise un rayonnement térahertz. Ce rayonnement, a priori inoffensif pour la santé, permet une bonne résolution avec une visualisation de la silhouette de la personne examinée ainsi que des formes des objets pouvant être dissimulés sous les vêtements.

La technique d'analyse la plus utilisée pour la détection de traces d'explosif, notamment dans les aéroports, est la spectroscopie à mobilité ionique (IMS) [1,29,41]. Cette technique consiste à ioniser les vapeurs et particules amenées dans la chambre d'analyse de l'appareil, et à les soumettre à un champ électrique constant. Les ions ainsi formés diffusent vers le collecteur où ils sont détectés et identifiés en fonction de leur mobilité. Cette technique est très sensible, la durée d'analyse est relativement courte et le nombre de cibles pouvant être détectées et identifiées est élevé. Cependant, l'inconvénient majeur est la présence d'une source radioactive dans l'appareil pour ioniser les molécules, ce qui implique que l'utilisateur doit être formé non seulement à la technique IMS mais aussi avoir une formation en radioprotection. De récents développements ont permis de remplacer la source radioactive par une source UV, laser ou encore aux rayons X [42,43]. L'autre inconvénient de la technique est qu'il faut amener l'échantillon dans la chambre d'analyse. L'analyse ne peut donc se faire qu'après un prélèvement par frottis et cette technique ne peut donc servir que de levée de doute sur un objet suspect et n'est donc pas une technique de surveillance en continu.

La microbalance à quartz est également une technique efficace pour la détection de vapeurs, notamment d'explosifs [29,36]. Un champ électrique alternatif est appliqué à une

## Chapitre I

---

lame de quartz positionnée entre deux électrodes. Par piézoélectricité, la lame de quartz entre dans un régime de vibration dont la fréquence est reliée à ses caractéristiques géométriques. Un matériau sensible est généralement déposé sur les électrodes, permettant l'adsorption sélective d'un analyte sur le dispositif. La variation de masse générée par cette adsorption modifie la fréquence de vibration du quartz et permet donc la détection de l'analyte. L'avantage de cette technique est qu'elle ne nécessite pas de prélèvement par frottis et peut donc servir de technique de surveillance en continu, mais avec un faible débit d'échantillonnage, de l'ordre de quelques dizaines de litres d'air par heure. Ses performances dépendent essentiellement de la capacité du matériau sensible à adsorber sélectivement un analyte. Son inconvénient majeur réside donc dans la difficulté d'élaborer un matériau sensible en adéquation avec l'analyte recherché uniquement, l'humidité de l'atmosphère étant le principal interférent. Un puissant algorithme de calcul est nécessaire pour l'identification de la cible détectée et pour éliminer les fausses alertes dues à des interférents. La conception d'un tel algorithme nécessite un apprentissage de l'appareil pour chaque cible dans des conditions idéales afin d'évaluer la réponse du capteur et un étalonnage régulier est souvent nécessaire.

Les dispositifs utilisant les spectroscopies UV-visible et de fluorescence présentent de nombreuses possibilités pour la détection d'explosifs [36,44]. La détection se fait par l'utilisation d'un matériau dont la réaction chimique avec un explosif modifie ses propriétés optiques. Cette propriété optique peut être l'apparition, la disparition ou le déplacement d'une ou plusieurs bandes d'absorption ou d'émission sur le spectre. Le matériau sensible peut être sous forme de film déposé sur un substrat, ou encore dissous ou en suspension colloïdale dans une solution. La mise en œuvre expérimentale peut se faire par l'analyse du matériau au moyen d'un spectrophotomètre ou alors directement à l'œil nu comme c'est le cas pour les kits de détection colorimétrique [45,46]. Dans ce cas, la surface suspectée de contenir des traces d'explosifs est frottée avec un coton, ce dernier est ensuite mis en contact d'un ou plusieurs réactifs colorimétriques permettant la révélation de la présence ou non d'explosifs. Les avantages de ce type de méthodes sont leur rapidité, leur faible coût et leur simplicité d'utilisation pour un utilisateur non-spécialiste. Les principaux inconvénients sont bien souvent la sensibilité assez faible dans le cas de kits de détection et la sélectivité vis-à-vis des interférents potentiels. De plus, comme dans le cas de l'IMS, ce type de technologies nécessite un échantillonnage et ne peut donc servir que de technique de levée de doute et non de surveillance en continu.

Le principe de fonctionnement des capteurs résistifs de gaz est également très attrayant pour la détection d'explosifs [47]. Ils reposent sur la modification des propriétés de conductivité d'une céramique semi-conductrice en présence d'un gaz adsorbé à sa surface,

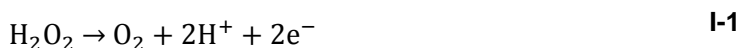
les gaz oxydants augmentant la résistance et les gaz réducteurs augmentant la conductivité. Ces capteurs présentent une grande durée de vie du fait de la robustesse des céramiques utilisées comme matériau sensible et ils peuvent être nettoyés par simple chauffage afin de désorber les molécules adsorbées. Cependant, la sensibilité de ce type de capteur est relativement faible, de l'ordre du ppm<sub>v</sub>. De plus, comme dans le cas des microbalances à quartz, l'identification nécessite un traitement du signal avec apprentissage et étalonnage de l'appareil car la réponse est non linéaire et la sélectivité dépend uniquement des propriétés redox de l'analyte.

## I.3.3 Détection par électrochimie

L'électrochimie et plus particulièrement la voltampérométrie est une technique de choix pour la détection d'explosifs. En effet, elle présente une sensibilité très intéressante, jusqu'au nM voir pM, et permet une identification grâce à la position du signal électrochimique sur l'échelle de potentiel. De plus, le groupement nitro est très électroactif en réduction et le groupement peroxyde est électroactif aussi bien en oxydation qu'en réduction. La sélectivité aussi bien que la sensibilité peuvent être accrues pour l'analyte étudié en fonctionnalisant l'électrode de travail et en utilisant un milieu électrolytique optimisé. Même si des métaux nobles comme l'or, l'argent ou le platine sont souvent utilisés comme matériaux d'électrode, l'électrochimie est une technique peu onéreuse et facilement miniaturisable, ce qui la rend idéale pour des mesures sur le terrain.

### I.3.3.1 Détection des peroxydes

La majorité des études traitant de la détection des explosifs peroxydes porte en fait sur la détection de l'eau oxygénée résultant de leur dégradation. Cette dégradation peut être réalisée par irradiation UV ou laser [48] ou par traitement acide [49-51]. L'eau oxygénée peut être détectée par électrochimie aussi bien en oxydation qu'en réduction selon les équations I-1 et I-2 avec pour chaque cas l'échange de 2 électrons.



Diverses approches ont été développées afin d'améliorer la sensibilité de la détection de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le bleu de Prusse (complexe de fer de formule Fe<sub>7</sub>(CN)<sub>18</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>) ayant une activité électrocatalytique pour la réduction de l'eau oxygénée, a par exemple été utilisé pour la détection indirecte du TATP et du HMTD [48,50], ou pour la détection de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en phase liquide [52] ou directement en phase vapeur [53]. Un autre complexe de fer, le complexe ferrique d'éthylènediaminetétraacétate (Fe-EDTA) a permis d'obtenir de bonnes performances pour la détection du TATP [51] et du HMTD [49]. Toujours avec le fer pour



atome métallique central, des électrodes fonctionnalisées avec le cytochrome C [54,55] ainsi qu'avec du ferrocène [56] montrent de bonnes sensibilités pour la réduction de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Un autre type de macrocycle, une tétraphénylporphyrine avec cette fois-ci comme atome métallique le cobalt, permet également la détection électrochimique de l'eau oxygénée, aussi bien en oxydation qu'en réduction [57].

Il est également possible d'utiliser une fonctionnalisation avec comme groupement actif un phosphate et d'obtenir ainsi une intensification du signal de réduction de l'eau oxygénée [58] et cela même en présence d'oxygène dissous dans le cas de nanoparticules de platine recouvertes de ce groupement fonctionnel [59]. Enfin, les fonctionnalisations plus « classiques » comme l'immobilisation de nanotubes de carbone sur électrode de carbone vitreux (GC) dans une matrice Nafion® peuvent également être mises en œuvre et améliorer la sensibilité de détection de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [60,61].

Une étude originale utilisant les propriétés de réduction de l'ion bromure sur le groupement peroxyde a permis de détecter le TATP indépendamment des autres peroxydes [62]. En effet, l'ion bromure, en réduisant le groupement peroxyde, génère du dibrome qui peut être facilement détecté par oxydation. Dans le cas du TATP, le dibrome généré réagit immédiatement avec l'acétone résultant également de la dégradation du TATP pour former du dibromoacétone. Ce cas particulier unique du TATP parmi les 5 peroxydes évalués permet de l'identifier clairement.

Enfin, en utilisant l'électro-chimiluminescence, le HMTD a pu être détecté directement en oxydation sans passer par sa dégradation préalable en eau oxygénée [63]. Pour ce faire, un complexe de ruthénium ainsi que du nitrate d'argent sont ajoutés à l'électrolyte support et l'oxydation se fait sur électrode de platine. L'électro-chimiluminescence se produit au même potentiel que l'oxydation du HMTD, ce qui prouve que les deux sont liées. L'interprétation des auteurs est que le complexe de ruthénium est certainement excité par une molécule de HMTD ayant préalablement été oxydée à l'électrode. L'intensification d'électro-chimiluminescence due à l'ajout de  $\text{AgNO}_3$  en solution s'expliquerait par des transferts électroniques entre l'ion  $\text{Ag(II)}$  et/ou le radical  $\text{NO}_3^\bullet$  avec le HMTD. Quoiqu'il en soit, la détection est beaucoup plus sensible par l'étude de l'intensité lumineuse générée que par l'étude simple du courant généré par l'oxydation du HMTD.

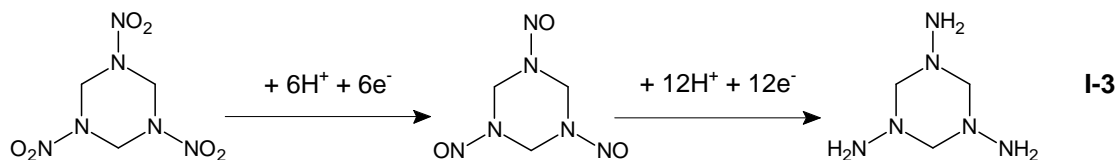
### I.3.3.2 Détection des nitramines

Assez peu d'études portent sur la détection électrochimique des nitramines comme le RDX ou le HMX (cyclo-tétraméthylène-tétranitramine) car ce sont des explosifs principalement à usage militaire, à cause de leur coût de fabrication élevé. La réduction des nitramines se fait *via* une première étape à 2 électrons (par réduction du groupement nitro)



## Chapitre I

pour former l'intermédiaire N-nitroso puis une seconde étape à 4 électrons pour former la N-amine comme illustré sur l'équation I-3 pour le cas du RDX [64,65]. Le pic de réduction correspondant à la seconde étape est généralement proche du mur de réduction, voire au-delà, il est rarement observable.



Dans leur étude par voltampérométrie cyclique sur la détection électrochimique des explosifs, Galik *et al.*, n'ont pu observer qu'un faible signal de réduction pour le RDX et le HMX [65]. En effet avec une électrode en carbone vitreux, même leur première étape de réduction a lieu à un potentiel très proche de celle du solvant (l'eau à pH 6,5 dans ce cas). Dans le développement de leur technique de détection de multi-analytes en une seule étape, Prabu *et al.* [66] ont obtenu des pics assez bien résolus sur électrode carbone vitreux par DPV et SWV (voltampérométrie différentielle à impulsions constantes surimposées et voltampérométrie différentielle à onde carrée). Un court temps d'accumulation à l'électrode a même permis d'augmenter l'intensité du signal de réduction mais aussi de décaler le pic vers des potentiels plus négatifs.

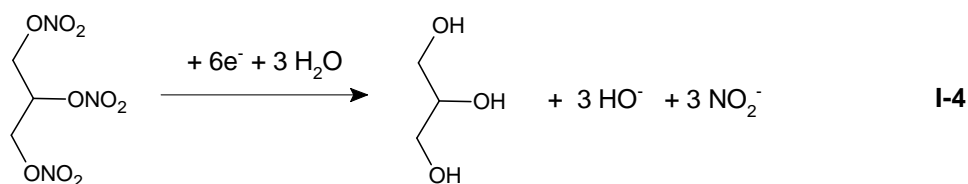
Afin d'étendre la gamme de potentiel accessibles en réduction, des électrodes modifiées à l'aide d'une couche de mercure GC/Hg [67] et Au/Hg [64] ont été utilisées, permettant d'obtenir un pic de réduction bien résolu pour le RDX. Par ailleurs, l'utilisation d'une porphyrine polymérisée sur électrode de carbone n'apporte pas autant d'amélioration de la sensibilité pour le RDX que pour les nitroaromatiques [68]. Ceci peut s'expliquer par le fait que le RDX n'est pas aromatique et donc il ne présente pas d'affinité de type  $\pi$ -stacking avec le macrocycle conjugué qu'est la porphyrine. L'utilisation de nanodentrées d'argent électrodéposées sur électrode de carbone vitreux a par contre permis d'obtenir deux pics bien résolus pour le RDX avec des potentiels de réduction relativement élevés. Les meilleures performances de détection du RDX par électrochimie ont été obtenues par l'immobilisation de nanotubes de carbone multi-parois sur électrode de carbone vitreux [69]. Par réduction du RDX adsorbé sur les nanotubes pendant une période d'accumulation, une limite de détection (LD) de 25 nM a ainsi pu être obtenue. De plus, l'utilisation des nanotubes a permis de décaler les pics de réduction du RDX vers des potentiels moins négatifs, résultant en une meilleure résolution de ces pics.

### I.3.3.3 Détection des esters nitriques

Malgré la forte implication des explosifs de la famille des esters nitriques dans les attentats terroristes, peu d'études sur leur détection par électrochimie ont été publiées. Ils

## Chapitre I

sont pourtant détectables par réduction du groupement ester nitrique en alcool comme illustré dans l'équation I-4 pour le cas de la nitroglycérine.



Dans leur article sur la signature électrochimique des explosifs, Galik *et al.* ont trouvé pour la nitroglycérine et la pentrite des signaux de réduction à des potentiels moins négatifs que pour le HMX et le RDX, ce qui signifie qu'ils devraient être plus facilement détectables [65]. Le signal de réduction de la PETN a également été observé par Prabu *et al.* sur électrode de carbone vitreux par DPV et SWV avec un court temps d'accumulation [66]. De même, Vuki *et al.* ont étudié la nitroglycérine par une technique de redissolution anodique [70]. Pour ce faire, un potentiel négatif est appliqué à l'électrode de carbone vitreux pendant un certain temps puis un balayage vers les potentiels positifs permet de réoxyder les produits préalablement réduits. Ils ont ainsi pu observer un signal bien résolu d'oxydation de l'alcool résultant de la réduction de la nitroglycérine à des concentrations de l'ordre de quelques  $\mu\text{M}$  alors qu'aucun signal n'était visible par réduction.

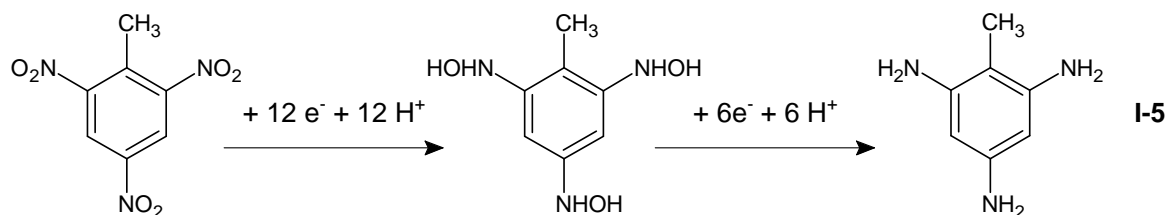
Aucune étude ne présente de fonctionnalisation d'électrode pour la détection des esters nitriques par électrochimie en solution. Des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  ont été utilisés pour la fabrication d'un capteur résistif de vapeurs de pentrite [71]. Riskin *et al.* ont mis au point une fonctionnalisation par assemblage de nanoparticules d'or greffées sur une électrode d'or par un intermédiaire thiol, et ensuite encapsulées par électropolymérisation de bis-aniline en présence de molécules tampons pour réaliser un polymère à empreinte moléculaire [72]. La détection est assurée par résonance des plasmons de surface et permet d'obtenir des limites de détection de l'ordre du  $\text{pM}$  pour l'EGDN, la nitroglycérine et la pentrite. Cette technique a certainement été utilisée à la place de l'électrochimie car la liaison Au-S de la couche d'accroche des nanoparticules n'est pas stable aux valeurs négatives de potentiel requises pour la réduction de ces composés.

### I.3.3.4 Détection des nitroaromatiques

La majorité des développements de détection électrochimique d'explosifs porte sur les nitroaromatiques et en particulier sur le TNT. La détection se fait par réduction du groupement nitro en amine *via* un intermédiaire hydroxylamine comme illustré sur l'équation I-5 dans le cas du TNT [65]. Chaque groupement nitro sur le cycle aromatique correspond à un signal électrochimique de réduction, et sa position sur l'échelle de potentiel dépend du nombre de substituants et de leur position relative sur le cycle [64]. De manière générale,

## Chapitre I

plus le nombre de groupements nitro sur le cycle augmente, plus le composé se réduit à un potentiel élevé dû à l'effet accepteur d'électrons du groupement  $\text{NO}_2$ .



Un nombre très important de fonctionnalisations d'électrode a été développé pour la détection électrochimique des composés nitroaromatiques. Ces modifications portent aussi bien sur la forme de l'électrode (nanostructuration) que sur les groupements chimiques greffés. Divers procédés et miniaturisations de systèmes ont également été réalisés.

Dans une première étude, Wang *et al.* comparent différentes formes de carbone comme électrodes pour la réduction du TNT [73]. Il apparaît que la fibre de carbone permet d'obtenir un signal mieux défini et plus intense que le carbone vitreux et la pâte de carbone notamment. D'autres études portant sur ce même type d'électrode ont été réalisées et permettent d'obtenir des limites de détection (LD) allant jusqu'à quelques centaines de nM [74-76]. Une alternative aux microfibrilles de carbone est l'utilisation de nanotubes de carbone. Des nanotubes de carbone multi-parois [77], recouverts de nanoparticules de cuivre [78] ou de triphénylène [79] ont permis d'obtenir des LD de l'ordre de quelques nM. Cette amélioration est en partie due à l'augmentation de la surface active mais également aux interactions de type  $\pi$ -stacking pouvant exister entre les nanotubes et les cycles nitroaromatiques.

Les matériaux mésoporeux sont une autre forme nanostructurée permettant d'augmenter considérablement la surface active d'adsorption de l'électrode. La silice mésoporeuse est un matériau permettant d'absorber les composés nitroaromatiques *via* l'interaction des groupements  $\text{NO}_2$  avec les groupements OH de surface. Ce matériau a permis d'augmenter la LD pour le TNT et d'autres nitroaromatiques à des valeurs inférieures à 10 nM [80]. La fonctionnalisation de silice mésoporeuse par des groupements  $\text{NH}_2$  permet d'améliorer encore les performances, ce qui s'explique par la forte interaction de transfert de charge entre le groupement amine de la surface et le cycle électron-déficient du nitroaromatique [81]. Des performances du même ordre de grandeur ont été obtenues en alternant des couches de silice mésoporeuse avec des couches polymères sur électrode de carbone vitreux [82,83]. L'utilisation de graphite poreux enrichi en nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a également été faite pour la détection du TNT par électrochimie [84] ainsi que le carbone mésoporeux [85]. Ce dernier montre une sensibilité encore plus grande pour le TNT que la silice alors qu'il n'est pas fonctionnalisé avec des groupements de type OH ou  $\text{NH}_2$ .

## Chapitre I

---

L'utilisation de polymère à empreinte moléculaire a également été mise à profit pour la détection des nitroaromatiques. Cette technique consiste à polymériser en présence du nitroaromatique (ou d'un équivalent structural) et d'extraire ce dernier par dissolution, ce qui laisse des espaces vides dans la matrice polymère d'une taille parfaitement adaptée à l'analyte. Ainsi par électropolymérisation de l'aniline en présence de DNB (dinitrobenzène) et après extraction de ce dernier, l'électrode possède une forte sensibilité pour le DNB avec une bonne sélectivité vis-à-vis des autres nitroaromatiques [86]. Les mêmes conclusions ont été réalisées avec un polyacrylamide polymérisé en présence de DNB et déposé sur des nanotubes de carbone [87]. Riskin *et al.* ont déposé des nanoparticules d'or recouvertes de para-amino-thiophénol sur électrode d'or [88]. La sensibilité de ce dispositif est déjà très basse avec une LD de 2 nM grâce aux interactions  $\pi$ -donneur /  $\pi$ -accepteur entre les groupements amine et le cycle aromatique électron-déficient du TNT. En déposant les nanoparticules en présence d'acide picrique et après extraction de ce dernier, la sensibilité de l'électrode augmente encore d'un facteur 10 en raison des sites structurellement adaptés au TNT laissés vacant par l'acide picrique. Enfin, pour terminer sur les polymères à empreinte moléculaire, Fierke *et al.* ont utilisé un greffon dont la chaîne moléculaire est parfaitement adaptée au DNT permettant de créer des interactions à la fois avec les deux groupements  $\text{NO}_2$  mais aussi avec le groupement méthyle du cycle aromatique [89]. La LD est relativement haute (10  $\mu\text{M}$ ) comparée aux études précédemment citées mais le facteur de sélectivité du DNT par rapport aux autres nitroaromatiques est élevé.

Il est aussi possible d'utiliser la biochimie afin d'améliorer les performances de détection électrochimique des nitroaromatiques. Ainsi, la polymérisation d'acide glutamique et de lysine sur des nanofibres de polyaniline permet d'obtenir de bonnes performances pour le TNT, le groupement  $\text{NH}_2$  de la lysine ayant une bonne interaction avec le cycle aromatique électron-déficient [90]. En utilisant des propriétés similaires aux anticorps, la détection du TNT à des concentrations de l'ordre de la dizaine de nM a pu être réalisée. Cependant, ces techniques nécessitent d'accumuler le TNT à l'électrode dans un milieu et de faire la mesure dans un autre. Dans la première [91], le TNT sert de bras espaceur pour la formation d'un complexe entre une particule magnétique et une particule chimiluminescente. Ces complexes sont ensuite filtrés magnétiquement et c'est la quantité de particules électroluminescentes fixées grâce au TNT qui est détectée. Dans la seconde [92], de la guanine est fixée sur des nanoparticules de silice *via* une liaison de type anticorps. Cette liaison est prévue pour qu'en présence de TNT, un échange de ligand entre le TNT et la guanine soit réalisé. La guanine libérée est ensuite détectée par oxydation dont le mécanisme électrocatalytique permet une très bonne sensibilité.

# Chapitre I

---

L'utilisation de macrocycles comme les porphyrines et phtalocyanines apporte également des améliorations de sensibilité pour la détection des nitroaromatiques. Une porphyrine sans atome métallique central absorbée sur des feuillets de graphène immobilisés sur électrode de carbone vitreux a permis de détecter le TNT à une concentration de 2 nM grâce aux interactions de type  $\pi$ -stacking [93]. La combinaison porphyrine-graphène est beaucoup plus efficace que l'un ou l'autre indépendamment. De même, une porphyrine substituée de groupements thiophènes polymérisée sur électrode de carbone vitreux permet également d'obtenir une amélioration de la sensibilité aux nitroaromatiques [68]. Cette augmentation de sensibilité est due aux interactions de type  $\pi$ -stacking existant entre le macrocycle totalement conjugué et le cycle du nitroaromatique. Pontié *et al.* ont utilisé une phtalocyanine de nickel électrodéposée sur carbone pour la détection du paranitrophénol [94]. Cette fonctionnalisation a permis d'augmenter l'intensité du pic de réduction du nitroaromatique mais aussi de décaler son potentiel de réduction vers des valeurs moins négatives, mettant ainsi en lumière un mécanisme électrocatalytique pour la réduction du nitroaromatique étudié.

La plupart des études présentées précédemment utilisent le carbone comme électrode de travail. Une autre de ces formes est le diamant dopé au bore, qui possède une large fenêtre électrochimique et peu de courant capacitif. Divers nitroaromatiques ont pu être détectés grâce à cette électrode, dont le TNT avec une LD de 45 nM en étant insensible à l'oxygène dissous [95]. Il est bien entendu possible de détecter les nitroaromatiques sur d'autres matériaux d'électrode comme l'or [88,96], l'or amalgamé [97], le platine [98,99] ou encore les alliages nickel-cuivre [100]. Dans le cas d'électrodes Ni-Cu, la LD pour le nitrobenzène est assez haute : 40  $\mu$ M. Pour le platine, l'adsorption du TNT a été améliorée par immobilisation d'anthracène à la surface de l'électrode et surtout la sélectivité vis-à-vis du toluène et du benzène a été augmentée [98]. L'électrophorèse capillaire couplée à une électrode d'or amalgamé a conduit à une LD de 30 nM pour le TNT avec une bonne stabilité de l'électrode au cours des mesures et une réponse très rapide (moins d'une minute). Enfin l'or recouvert d'une monocouche de thiol auto-assemblée a permis d'obtenir une meilleure définition des pics de réduction du TNT et du DNT notamment en bloquant la réduction de l'oxygène à l'électrode [96].

Les liquides ioniques sont d'un intérêt grandissant pour la communauté scientifique depuis ces dernières années. Les paramètres de réduction de quelques nitroaromatiques ont été étudiés dans différents liquides ioniques et comparés à ceux obtenus dans l'acétonitrile par Lagrost *et al.* [101]. Il apparaît que le nitrotoluène se réduit à un potentiel moins négatif d'environ 100 à 250 mV dans les liquides ioniques étudiés que dans l'acétonitrile, avec cependant une constante cinétique de transfert de charge plus faible de plusieurs ordres de

grandeurs. Le BMImBF<sub>4</sub> a été utilisé comme milieu d'absorption du DNT sur l'électrode pour la détection directe de vapeurs par microbalance à quartz couplée à une mesure électrochimique [102]. Dans la même optique et avec un liquide ionique similaire, le BMIm.PF<sub>6</sub>, Forziani *et al.* ont développé un capteur de vapeurs de TNT fonctionnant par électrochimie et colorimétrie [103]. En effet, après absorption des vapeurs dans le film de liquide ionique, les nitroaromatiques sont réduits par électrochimie et leurs produits de réduction forment des complexes colorés en présence du liquide ionique. De plus, ces complexes ont des couleurs différentes selon la nature du nitroaromatique, ce qui permet une identification.

Dans une optique de miniaturisation, les électrodes imprimées ont été utilisées pour la détection des nitroaromatiques sur le terrain [104-107]. L'avantage de ces électrodes est qu'elles sont peu chères et donc jetables, de plus par procédure d'activation maîtrisée, les mesures sont très répétables d'une électrode à l'autre. Les différentes études présentées dans la littérature mettent en évidence des LD pour le TNT semblables à celles obtenues sur électrode classique de laboratoire. En couvrant l'électrode d'une couche d'agarose, jouant le rôle de milieu électrolytique, le TNT peut même être détecté directement depuis la phase vapeur sur ce type d'électrode [104].

Un dispositif original réalisé par Trammell *et al.* utilise le système redox réversible entre les groupements hydroxylamine et nitroso pour détecter le TNT en s'affranchissant du pic de réduction de l'oxygène dissous [108]. Pour ce faire, ils utilisent deux électrodes de travail entrebranchées. L'une des deux sert à réduire le TNT en son équivalent hydroxylamine par application d'un potentiel négatif, alors qu'un potentiel positif est appliqué à l'autre électrode, ce qui permet de réoxyder l'hydroxylamine ainsi produite. Le signal est lu sur la seconde électrode et une LD de 26 nM a ainsi pu être obtenue.

### **I.4 Etat de l'art des techniques de détection du nitrométhane**

A l'inverse des nitroaromatiques, la détection des nitroaliphatiques comme le NM n'a reçu que peu d'intérêt de la part de la communauté scientifique. Pourtant, le NM est un composé potentiellement présent dans les compositions explosives artisanales et il est également un polluant dangereux pour l'homme (effet cancérigène suspecté). En plus des techniques classiques d'analyse de laboratoire, on peut citer quelques exemples concrets de systèmes ou méthodes développés pour la détection du NM.

### I.4.1 Méthodes développées pour la détection du nitrométhane

Une méthode de dosage colorimétrique a été développée en utilisant la réaction du NM avec l'acide nitreux [109]. Le NM est d'abord converti en sa forme aci-nitro par ajout de soude, de l'acide nitreux est ensuite ajouté, réagissant avec l'aci-NM pour former l'acide nitrolique correspondant. Ce dernier est enfin dosé par ajout de soude et la réaction est suivie par colorimétrie à 420 nm. Cette méthode nécessite plusieurs étapes et n'est donc pas envisageable pour un emploi sur le terrain.

Toujours par mesure optique, la réaction du NM sur plusieurs fluorophores a été étudiée. Le pyrène montre les meilleures propriétés de quenching avec le NM mais ce composé est assez dangereux pour la santé [110]. D'autres auteurs ont essayé différents fluorophores ayant une structure semblable mais aucun n'a permis d'atteindre des performances équivalentes [111]. Dans une autre étude, un dendrimère comprenant du sulfure de cadmium a été mis au point comme fluorophore interagissant avec le NM [112]. Cependant le sulfure de cadmium est cancérigène [26] et les performances sont relativement faibles comparées à celles du pyrène.

Une autre technique a été mise au point pour le suivi de la concentration de NM dans l'air dans les milieux professionnels où il est utilisé [113]. Cette méthode consiste à aspirer l'air ambiant à travers une cartouche de carbone activé, puis de désorber le NM avec de l'acétone et enfin d'analyser par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à un détecteur à ionisation de flamme. La LD obtenue est de 0,1 µg de NM par échantillon ce qui correspond à une concentration dans l'air de 0,4 ppm<sub>v</sub> de NM sur 10 minutes d'exposition. Une méthode de détection similaire a été utilisée pour détecter le NM dans le sang des travailleurs y étant exposés [114]. Le NM est extrait par microextraction sur phase solide (SPME) puis détecté avec une CPG couplée à un détecteur par spectroscopie de masse. Une LD de 0,2 nM a ainsi pu être obtenue, ce qui a permis de détecter les traces de NM dans le sang des travailleurs examinés. Les LD ainsi obtenues sont intéressantes mais ces techniques ne sont pas adaptables pour une détection immédiate sur le terrain. En effet, comme énoncé au paragraphe I.3.1, ces moyens d'analyse de laboratoire sont onéreux, difficilement miniaturisables et nécessitent un spécialiste pour les manipuler. De plus, l'analyse ne peut pas être faite en continu. Elle nécessite un prélèvement préalable, qui doit être d'abord conditionné et enfin analysé, ce qui génère des temps d'attente de résultats assez importants.

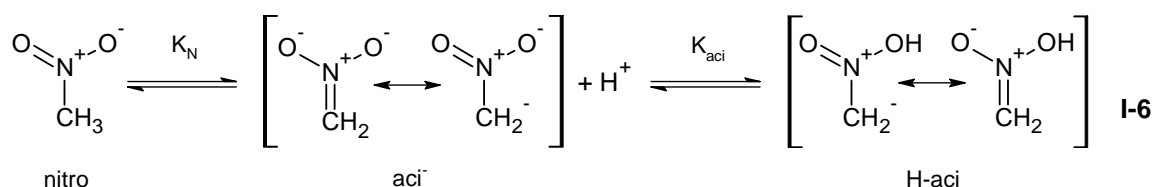


## I.4.2 Détection du nitrométhane par électrochimie

Comme pour les autres composés comportant un ou plusieurs groupements nitro, la détection du NM peut être réalisée par électrochimie. Ce dernier étant soluble dans l'eau, un milieu électrolytique aqueux sans solvant organique est parfaitement adapté pour mettre en œuvre cette technique.

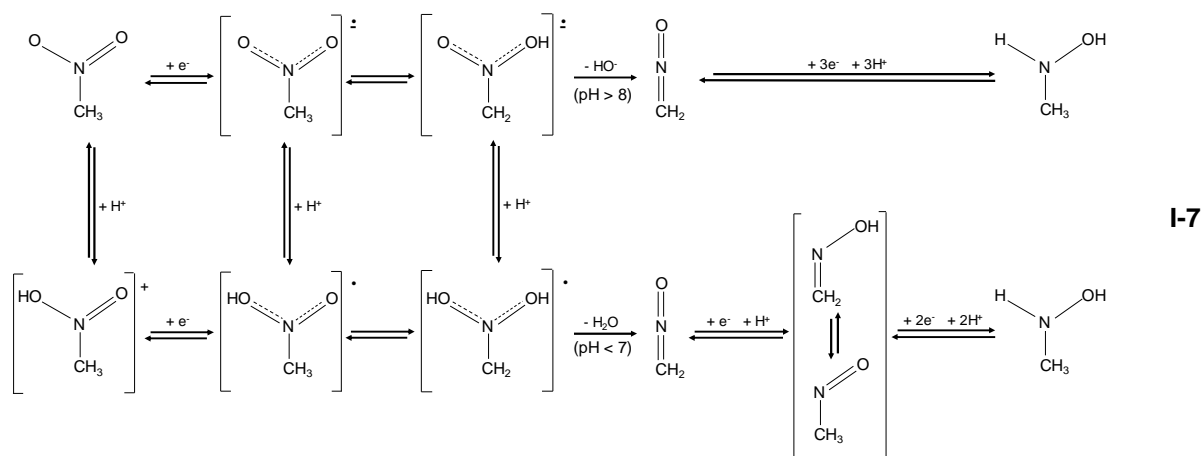
### I.4.2.1 Mécanisme de réduction

Selon le pH de la solution, le NM peut se trouver sous la forme nitro ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) ou sous la forme H-aci ( $\text{CH}_2\text{NO}_2\text{H}$  /  $\text{CH}_2\text{NO}_2^-$ ) selon l'équilibre tautomérique suivant [115,116] :



On définit la constante d'équilibre tautomérique par  $K_T = K_N / K_{\text{aci}} = [\text{H-aci}] / [\text{nitro}]$ . Turnbull *et al.* [116] ont calculé  $K_T$  à 25°C et ont obtenu  $1,1 \cdot 10^{-7}$  ce qui signifie que la forme nitro est très prépondérante par rapport à la forme H-aci. Cet équilibre tautomérique ne devrait donc pas avoir d'importance vis-à-vis de la détection du NM en solution aqueuse. Par contre, l'équilibre acidobasique  $K_N$  entre la forme nitro et la forme  $\text{aci}^-$  ( $\text{p}K_N = 10,2$  à 25°C) [116] peut présenter un inconvénient étant donné que la forme basique n'est pas électroactive.

La réduction du NM a été très étudiée et son mécanisme est détaillé dans la littérature [117]. Grâce à des mesures par impédance électrochimique et par comparaison avec des circuits équivalents de Randles, Prieto *et al.* [117] ont déterminé le schéma mécanistique pour la réduction du NM en milieu aqueux à différents pH (cf. équation I-7).





## Chapitre I

Le NM est d'abord réduit avec un électron pour former un radical anion  $[\text{CH}_3\text{NO}_2]^\bullet$ , lequel se réarrange avec le mouvement d'un hydrogène du carbone vers un des oxygènes du groupement nitro pour former  $^\bullet\text{CH}_2\text{N}(\text{OH})\text{O}^-$ . L'adsorption de  $^\bullet\text{CH}_2\text{N}(\text{OH})\text{O}^-$  sur la surface de l'électrode favorise cette réaction quand elle a lieu à proximité de celle-ci [118] (cf. Figure I.2. (A)). L'explication viendrait d'une différence de barrière d'énergie pour ce réarrangement entre la solution et la surface de l'électrode (cf. Figure I.2. (B)). Une fois cette espèce adsorbée sur l'électrode, elle subit une transformation chimique qui correspond au clivage d'une liaison N–O avec le départ de  $\text{HO}^-$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  suivant le pH. Le nitrosométhane  $\text{H}_2\text{C}=\text{N}=\text{O}$  ainsi formé subit ensuite une seconde étape de réduction par 3 électrons et 3 protons (incluant l'étape de désorption de l'électrode) pour former la N-méthylhydroxylamine  $\text{CH}_3\text{NHOH}$  (NMHA).

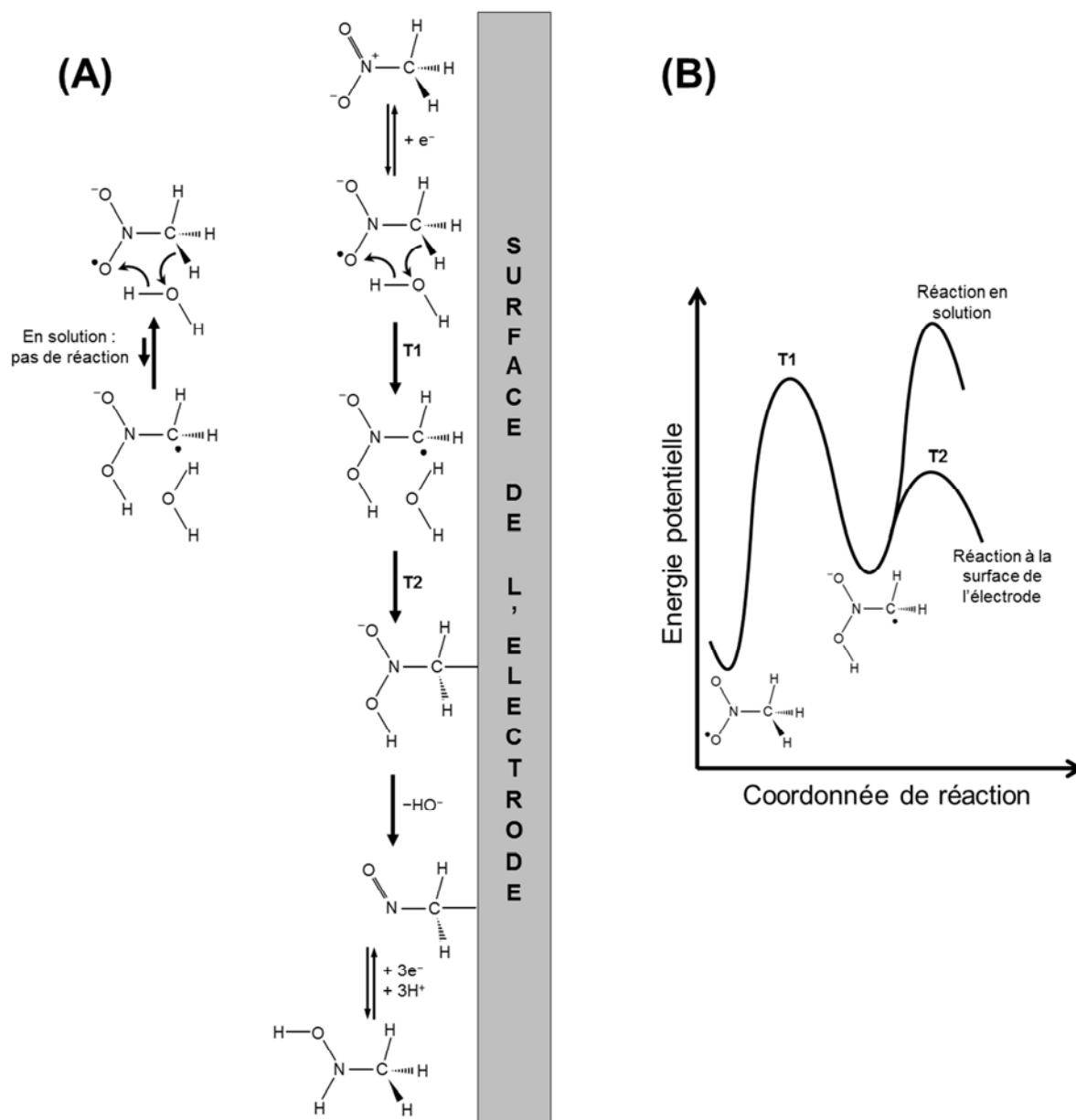


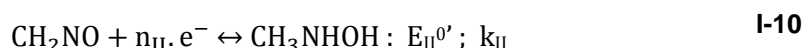
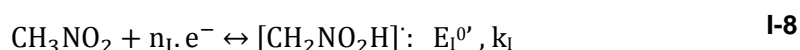
Figure I.2. (A) : Schéma de réduction du NM prenant en compte le caractère hétérogène du mécanisme. (B) : Proposition schématique des barrières d'énergie lors de la réaction [118].

# Chapitre I

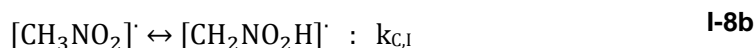
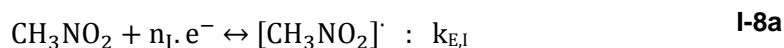
Selon la nomenclature de Testa *et al.* [119], la réduction du NM suit donc un mécanisme global de type ECE (ou ECEEE) mettant en jeu un total de 4 électrons [120].

- Le « E » représente la première réaction composée d'une réaction électrochimique faisant intervenir 1 électron pour former un radical anion suivie d'un réarrangement intramoléculaire de ce radical.
- Le « C » correspond à une réaction chimique entre le radical formé et le solvant (la perte d'un ion hydroxyde ou d'une molécule d'eau suivant le pH), afin de former le nitrosométhane.
- Les « EEE » correspondent à la deuxième réduction faisant intervenir 3 électrons et 3 protons.

Selon Jacq [121,122], les courants limites et la forme des courbes intensité-potentiel dépendent de la vitesse de la réaction chimique intermédiaire pour ce type de mécanisme. Les mesures en courant continu (par voltampérométrie par exemple) permettent d'accéder aux valeurs de potentiels de demi-vague  $E_{1/2}$ , de coefficients de diffusion  $D$  et de constantes de vitesse de la réaction chimique  $k_C$ . Les mesures en courant alternatif (par spectroscopie d'impédance) permettent quant à elles d'accéder aux valeurs de constantes de vitesse électrochimique  $k_E$  et aux valeurs de potentiels normaux conditionnels  $E^{0'}$ . Le mécanisme de la réduction du NM pris en compte est le suivant :



La réaction I-8 peut être séparée en deux réactions I-8a et I-8b selon les cas en prenant en compte le réarrangement intramoléculaire du radical :



$k_I$ ,  $k_C$ ,  $k_{II}$ ,  $k_{E,I}$  et  $k_{C,I}$  sont les constantes de vitesse associées à chaque réaction (avec  $k_I = k_{E,I} + k_{C,I}$ ) ;  $E_I^{0'}$  et  $E_{II}^{0'}$  sont les potentiels normaux conditionnels de la première et de la seconde réduction respectivement.

De nombreuses études ont été publiées [117,120,123-126] concernant les données électrochimiques et cinétiques de la réduction du NM en milieu aqueux. La plupart ont été menées avec l'électrode à goutte de mercure, par voltampérométrie et par spectroscopie d'impédance afin d'accéder à un maximum de données. D'une manière générale, la

## Chapitre I

concentration en NM dans la solution lors de ces analyses est de l'ordre de  $10^{-3}$  mol/L. Le coefficient de diffusion du NM dans l'eau est mesuré à  $D_{\text{NM}} = 2.10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s pour chacune des études sauf dans le cas d'un électrolyte support à 6 M de NaClO<sub>4</sub> où il est de  $0,87.10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s [123].

Pour chaque étude, il est observé en voltampérométrie une vague de réduction correspondant à 4 électrons. Le potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  varie selon le pH entre -0,39 V/ENH pour pH = 1,6 et -0,61 V/ENH pour pH = 9 (ENH : électrode normale à hydrogène). Le potentiel normal conditionnel (potentiel standard modifié par le pH) de la première réduction  $E_{\text{I}}^{0'}$  varie dans le même sens entre -0,27 V/ENH et -0,65 V/ENH. Le potentiel normal conditionnel de la seconde réduction  $E_{\text{II}}^{0'}$  n'est pas accessible car il est plus grand que  $E_{\text{I}}^{0'}$ . Des simulations [117] ont permis de déterminer que l'énergie de la LUMO (plus basse orbitale moléculaire vacante) du nitrosométhane est plus faible que celle du NM (et de sa forme H-aci). Cette différence d'énergie permet d'expliquer pourquoi la seconde étape de réduction est immédiate : elle a lieu à un potentiel plus élevé que la première, et donc lorsque le nitrosométhane est formé, le potentiel est déjà à une valeur pour laquelle la surtension pour la seconde réduction est très grande. On peut donc en conclure que la réduction est plus aisée en milieu acide qu'en milieu basique car le potentiel à appliquer est moins négatif.

Les constantes de vitesse  $k_{\text{E,I}}$  et  $k_{\text{C,I}}$  sont du même ordre de grandeur et varient également avec le pH. A pH  $\leq 4$ , elles sont de l'ordre de  $10^{-5}$  cm/s ; pour  $4 \leq \text{pH} \leq 7$  elles sont de l'ordre de  $10^{-3}$  cm/s et pour pH  $\geq 7$  elles sont de l'ordre de  $10^{-2}$  cm/s. Il en découle donc qu'à un pH basique, la réaction se fait plus rapidement qu'à pH acide. Dans le cas d'un électrolyte support très concentré et à pH = 8,3, une valeur en  $10^{-1}$  cm/s est obtenue pour  $k_{\text{E,I}}$  mais aucune différence notable n'est relevée pour  $k_{\text{C,I}}$  [123], ce qui signifie que l'augmentation de la force ionique permet d'accélérer la première réduction mais pas le réarrangement du radical formé.

La constante de vitesse  $k_{\text{C}}$  est de l'ordre de  $10^{-3}$  cm/s, en étant légèrement plus élevée en milieu acide que basique. Dans le cas d'un électrolyte support très concentré [123],  $k_{\text{C}}$  augmente jusqu'à  $10^{-2}$  cm/s. Cette réaction sera assimilée à la perte de l'ion hydroxyde en milieu alcalin ou à la perte d'une molécule d'eau en milieu acide, il est donc logique que  $k_{\text{C}}$  soit plus élevée en milieu acide car H<sub>2</sub>O est meilleur groupe partant que OH<sup>-</sup>. Le fait que  $k_{\text{C}}$  augmente quand l'activité de l'eau diminue (quand la concentration en électrolyte support augmente) signifie que l'eau n'a pas de rôle dans la réaction chimique. Cela indique donc que cette réaction serait une rupture de la liaison N-O.

# Chapitre I

---

Une seule source [117] donne des informations concernant la constante de vitesse de la seconde réduction  $k_{II}$ . Elle est considérée rapide en milieu alcalin ( $\text{pH} \geq 8$ ) ; de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  cm/s en milieu neutre à acide ( $2 \leq \text{pH} \leq 8$ ) et de l'ordre de  $10^{-2}$  cm/s en milieu très acide ( $\text{pH} \leq 2$ ).

Des mesures sur microélectrodes solides en régime dynamique permettent également d'obtenir des valeurs de la constante de vitesse  $k_c$  [118,127-129]. Pour cela, une cellule parallélépipédique contenant la microélectrode métallique maintenue sous flux de la solution contenant le NM est utilisée. Ces travaux nous permettent d'étudier des données avec une autre électrode de travail que le mercure. Différents matériaux d'électrode de travail ont été utilisés : l'or, le platine, ainsi que l'or et le cuivre amalgamés. Les constantes de vitesse de la réaction chimique  $k_c$  mesurées varient entre  $2 \cdot 10^{-2}$  et  $3,2 \cdot 10^{-1}$  cm/s, ce qui est plus élevé que celles mesurées sur électrode de mercure. Globalement, l'augmentation du pH résulte en une augmentation de  $k_c$ . On peut donc en déduire que les électrodes solides ont une meilleure activité catalytique que le mercure, accélérant ainsi la réaction.

Pour conclure, il n'y a pas de milieu idéal pour la réduction du NM. Thermodynamiquement, un milieu acide semble être plus propice car le potentiel de demi-vague est moins négatif. Cinétiquement, un milieu basique est préférable vis-à-vis de la première réduction ainsi que pour le réarrangement radicalaire. La transformation chimique n'est pas influencée par le pH mais l'utilisation d'électrodes solides permet d'obtenir des constantes de vitesse plus élevées qu'avec l'électrode de mercure. La seconde réduction est cinétiquement favorisée en milieu acide ou basique mais pas en milieu neutre.

## I.4.2.2 Fonctionnalisations d'électrode

Bien que son mécanisme de réduction ait été beaucoup étudié, peu de travaux décrivent une méthode de détection électrochimique du NM à de faibles concentrations dans l'eau ou dans l'air. De plus, aucune de ces études n'a été réalisée en présence d'oxygène dissous dans la solution électrolytique, laissant penser que les performances en détection sont fortement altérées par ce dernier.

Une étude [68] utilisant comme matériau sensible à l'électrode une porphyrine comportant des groupements thiophènes électropolymérisée sur électrode de carbone vitreux permet de détecter le NM en plus du TNT et du DNT. Une LD de  $0,7 \mu\text{M}$  est ainsi obtenue pour le NM mais elle est bien supérieure à celles obtenues pour les nitroaromatiques. En effet, les auteurs ont conclu que cette fonctionnalisation offre de meilleures performances si l'analyte possède un cycle aromatique. Des travaux menés sur des nano-colonnes de carbure de tungstène comme matériau sensible [130] ont montré une bonne aptitude pour détecter le NM par voltampérométrie cyclique. La LD n'est pas décrite,

# Chapitre I

cependant une solution contenant 100 mM de NM présente un pic de réduction très intense par rapport au bruit de fond. Enfin, une LD très intéressante de 0,6 nM dans l'eau a été obtenue par Wang *et al.* [131]. De plus, la réponse est très rapide : la valeur de courant est obtenue seulement 5 secondes après l'ajout du NM en solution. Le matériau sensible utilisé est un assemblage de graphène, de chitosan, d'hémoglobine et de liquide ionique sur une électrode de carbone vitreux (GR-CS/Hb/GR/IL/GC). Les auteurs assurent également que leur dispositif reste à 90 % de ses performances optimales après 50 jours de stockage au réfrigérateur mais ne traitent pas de la durée d'utilisation en fonctionnement continu. Des performances similaires ont été obtenues par le même groupe d'auteurs avec plusieurs protéines de fer fixées sur des nanotubes de carbone au lieu de graphène [132]. Ces études mettent en avant les propriétés électrocatalytiques de l'atome de fer des protéines telles que l'hémoglobine pour la réduction du NM [133]. En effet, la première étape de la réduction peut être réalisée *via* l'apport d'un électron provenant de l'atome de fer, le faisant passer de l'état d'oxydation +1 à l'état +2. La réaction devient alors électrocatalytique car le transfert de l'électron dans ce cas est plus favorable que lorsqu'il provient de la surface d'une électrode non fonctionnalisée. Le complexe Fe-nitrosométhane n'a pas pu être mis en évidence expérimentalement par les auteurs mais leurs différentes expérimentations permettent d'affirmer que la NMHA est bien le produit final de la réduction. Le mécanisme de réduction du NM dans ces conditions est illustré en Figure I.3.

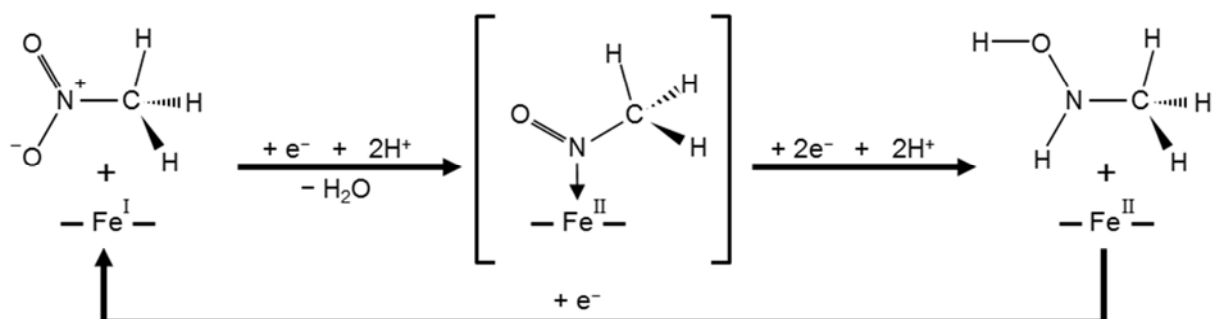


Figure I.3. Schéma de réduction du NM électrocatalysé par une protéine contenant un atome de fer (symbolisée par  $-\text{Fe}^{\text{n-}}$ ) [133].

Malheureusement, ce type de fonctionnalisation n'a été testé qu'en conditions anaérobiques. En effet, cette famille de protéines assure le transport de l'oxygène dans le sang et donc les protéines contenant un atome de fer ont également une affinité pour la réduction de l'oxygène dissous. Malgré cela, Boutros *et al.* affirment que le complexe  $\text{Fe(II)}-\text{nitrosoalcane}$  est plus stable que le complexe  $\text{Fe(II)}-\text{O}_2$  [133], ce qui laisse penser que ce type de fonctionnalisation peut permettre d'atteindre des performances satisfaisantes pour la détection du NM, et ce même en présence d'oxygène dissous dans la solution électrolytique.

### I.5 Conclusion

La détection de traces d'explosifs est un enjeu majeur pour la sécurité des personnes et des installations. Comme le montre le nombre important d'études de détection du TNT, les techniques électroanalytiques sont parfaitement adaptées pour la détection des explosifs comportant un groupement  $\text{NO}_2$ . Il a été vu également que la fonctionnalisation de l'électrode de travail permet d'atteindre des limites de détection relativement basses pour ces composés. Les stratégies de fonctionnalisation employées sont nombreuses et variées, avec généralement pour objectif de créer une affinité chimique entre la surface de l'électrode et le composé cible. Cette affinité peut être obtenue par liaison H entre un hydrogène de la surface et un oxygène du groupement  $\text{NO}_2$  ou alors par interaction de type  $\pi$ -stacking en greffant à la surface de l'électrode des nanotubes de carbone, des feuillets de graphène ou encore des macrocycles conjugués.

La plupart des travaux réalisés dans le domaine concernent la détection des nitroaromatiques. Peu en revanche portent sur la détection électrochimique du nitrométhane, composé pouvant être utilisé pour la fabrication d'engins explosifs improvisés. Pour cette application, les seules fonctionnalisations proposées dans la littérature font intervenir des porphyrines (avec un atome central de fer ou non). Les mesures ont cependant été réalisées en l'absence d'oxygène dissous dans la solution électrolytique, ce qui n'est pas compatible avec les contraintes imposées dans le cadre de notre application.

La conception d'un système de détection électrochimique du nitrométhane performant, robuste et intégrable dans le prototype Nébulex constitue le fil conducteur de ce travail de thèse. Une première partie a porté sur la recherche de conditions de détection optimales à partir de matériaux et composés commercialement disponibles. Les limites de détection pouvant être atteintes avec ce système optimisé ont été déterminées expérimentalement en l'absence et en présence d'oxygène dissous et ont été comparées à celles décrites dans la littérature. Le mécanisme de réduction du nitrométhane a été très étudié et est décrit dans la littérature. Toutefois, nous l'avons revisité expérimentalement au regard des conditions expérimentales particulières requises par notre système. Cette étude a été réalisée en combinant des approches électrochimiques et de spectrométrie RMN. Dans une deuxième partie, la possibilité de fonctionnalisation de l'électrode de travail a été explorée afin d'améliorer les performances de détection. Compte tenu du peu de résultats publiés pour la détection du nitrométhane et aucun n'étant transposable à notre système, différentes voies de fonctionnalisation déjà utilisées pour la détection des nitroaromatiques ont été étudiées. Enfin, l'objectif ultime de détection de vapeurs de nitrométhane avec le prototype Nébulex nous a conduits à une miniaturisation et une intégration du système grâce

# Chapitre I

---

à l'emploi d'électrodes imprimées et d'une cellule en flux. L'élaboration de ce montage et sa validation expérimentale par des essais de détection de vapeurs de nitrométhane font l'objet du dernier chapitre.





---

# **Chapitre II**

## **Théorie et mise en œuvre expérimentale**

### II.1 Le prototype Nébulex

#### II.1.1 Principe de fonctionnement

Nébulex est un appareil permettant de collecter des analytes (sous forme de vapeurs ou de particules) présents dans l'air ambiant, de les solubiliser et concentrer dans une solution et de les détecter en solution. Un schéma de principe est présenté en Figure II.1. L'appareil est constitué d'une cuve, contenant la solution, positionnée sous la chambre de nébulisation, d'un système de nébulisation, d'un condenseur de vapeur, d'une pompe, d'un système de détection et d'une carte électronique permettant le pilotage de l'ensemble par ordinateur. Le prototype est également équipé de capteurs de pression, de débit et de température qui permettent de vérifier son bon fonctionnement.

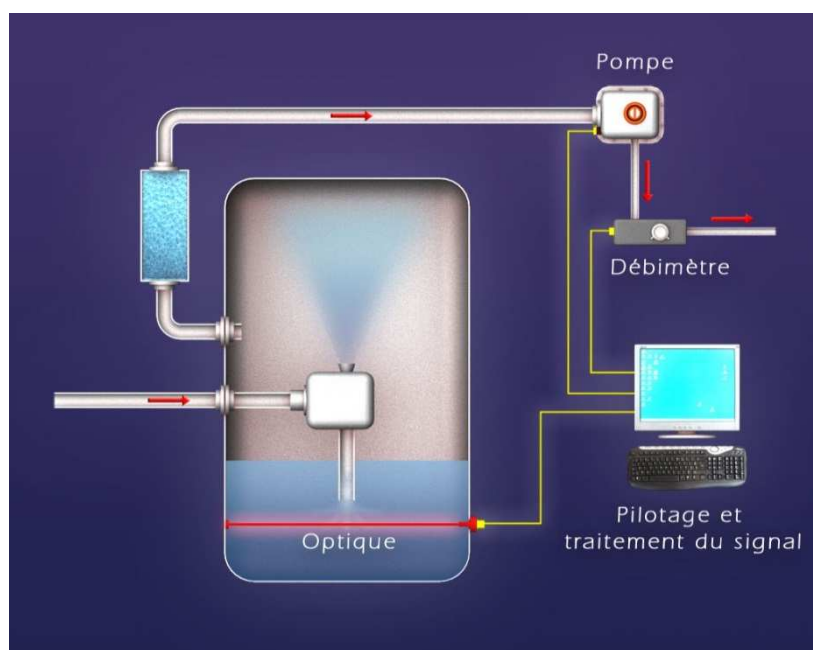


Figure II.1. Schéma de principe de Nébulex.

Une dépression est créée par la pompe permettant d'aspirer l'air ambiant dans la cuve de l'appareil. L'air entre par l'une des deux buses du système de nébulisation, l'autre étant reliée à la solution. Par effet Venturi, un spray est formé entre l'air aspiré et la solution, permettant une surface de contact très importante entre ces deux phases, les gouttelettes dans le spray étant très fines. Les gouttelettes provenant du spray condensent pour la majeure partie sur le haut de la chambre de nébulisation et retombent dans la cuve par gravité. Un condenseur est placé entre la cuve et la pompe afin de piéger les gouttelettes restantes et de minimiser les pertes en solution par le circuit d'air. Si un réactif spécifique (colorimétrique par exemple) est présent dans la solution, un système de détection optique

## Chapitre II

permet de mesurer *in-situ* la quantité d'analyte solubilisé par le procédé de nébulisation. Nébulex permet donc une détection en continu des analytes présents dans l'air ambiant.

Une photo du système de buses ainsi qu'un schéma de la chambre de nébulisation sont présentés en Figure II.2. L'air ambiant arrive verticalement par le bas et la buse d'arrivée de solution réactive est située juste au-dessus et orientée horizontalement. C'est le passage de l'air à proximité de la buse d'arrivée de solution réactive qui permet l'aspiration de celle-ci dans le système de nébulisation. Une fois arrivée à l'extrémité de la buse, la solution réactive est emportée par l'air sous forme de fines gouttelettes.

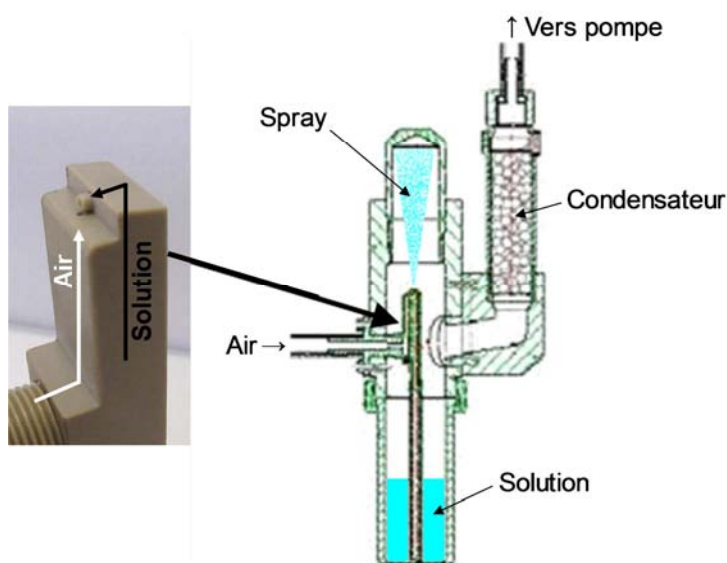


Figure II.2. Photographie du système de buses et schéma de la chambre de nébulisation.

Le diamètre interne ainsi que la position relative des buses ont précédemment été optimisés empiriquement. Pour ce faire, le spray formé dans différentes configurations de buses a été filmé avec une caméra rapide (environs 24000 images par secondes).

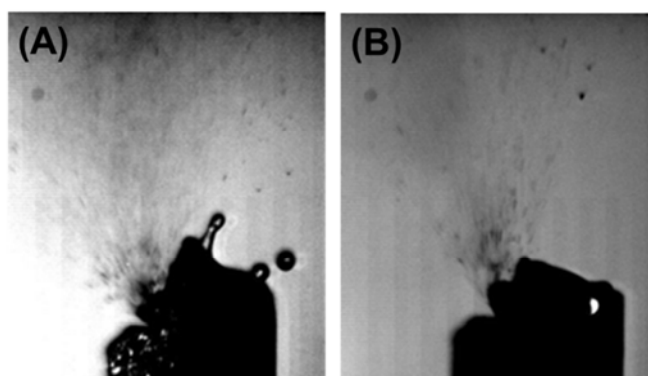


Figure II.3. Photographies prises par caméra rapide des sprays formés par deux configurations de buses différentes. (A) : écoulement liquide (B) : spray homogène.

Dans certaines configurations, un écoulement de liquide non efficace a été observé comme illustré en Figure II.3 alors que d'autres ont permis d'obtenir un spray avec uniquement de fines gouttelettes. L'amélioration des performances fluidiques du système

## Chapitre II

favoriserait le rendement de solubilisation et donc, permettrait de diminuer le temps de concentration nécessaire pour atteindre la limite de détection de la molécule cible. Une étude complète de la génération du spray pourrait être réalisée, notamment en combinant simulation numérique et caractérisations spécifiques (distribution et tailles des gouttelettes). Cette étude, sortant du cadre de cette thèse, n'a pas été réalisée.

### II.1.2 Le prototype Nébulex

Nébulex a été développé au CEA le Ripault à partir des années 2000 et un brevet protégeant l'appareil a été déposé en 2004 [16]. Une extension de ce brevet a été réalisée en 2012, décrivant plusieurs méthodes de détection développées pour Nébulex [17]. Différents prototypes ont été conçus dans le but de tester et valider le concept d'emploi, chacun apportant des améliorations par rapport à son prédécesseur. Le dernier modèle en date, le prototype V1 (2011) est présenté en Figure II.4.



Figure II.4. Photographie du prototype Nébulex V1.

Ce prototype mesure 40 cm de large par 36 cm de haut et 20 cm de profondeur pour un poids total de 12 kg. En plus de la diminution de l'encombrement, il comporte deux améliorations majeures par rapport à ses prédécesseurs.

- Le système de condensation des vapeurs a été amélioré par l'ajout de ventilateurs similaires à ceux des ordinateurs pour faire une circulation d'air à proximité des modules à effet Peltier, améliorant leur efficacité ;
- Un nouveau spectromètre optique a été intégré, permettant de détecter par colorimétrie et aussi par fluorescence. La longueur d'onde est toujours fixe mais plusieurs diodes de longueurs d'onde différentes sont intégrées. Ce spectromètre est de plus relié à la cuve par des fibres optiques, ce qui veut dire que les diodes et photodiodes sont désormais

sur le spectromètre et non directement connectées à la cuve, évitant des artefacts sur le signal optique dus aux vibrations de l'appareil.

C'est ce prototype qui a été utilisé lors de cette étude. L'adaptation du système de détection électrochimique sur ce prototype sera discutée dans le chapitre V.

### II.1.3 Performances du prototype V1

#### II.1.3.1 Détection colorimétrique des peroxydes

Jusqu'à présent, la détection avec le prototype Nébulex s'effectuait par colorimétrie ou fluorescence. Un réactif colorimétrique a été mis au point pour la détection des explosifs de la famille des peroxydes (et de leurs précurseurs) en s'appuyant sur la réaction du titane IV avec l'eau oxygénée. En effet, les sels de titane comme le  $\text{TiOSO}_4$  forment un complexe coloré lorsqu'ils sont en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Un désaccord existe dans la littérature sur la structure de ce complexe, certains articles le décrivent comme étant un monomère [134,135] alors que d'autres présentent une forme dimère du complexe avec un pont peroxyde entre deux atomes de titane [136,137]. Ce réactif a besoin d'une quantité importante d'acide pour être stable en solution aqueuse. C'est ce même acide qui permet de dégrader les explosifs peroxydes comme le TATP, le HMTD et le MEKP (*methylethylketone peroxide*) en eau oxygénée, qui se complexe ensuite avec le sel de titane. Cependant, ces explosifs étant très peu solubles dans l'eau, un solvant organique comme l'acétonitrile (AcN) doit être ajouté à la formulation du réactif.

En présence d'un excès de  $\text{TiOSO}_4$ , l'absorbance suit la loi de Beer-Lambert en fonction de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le maximum du pic d'absorption se situe à 410 nm comme illustré en Figure II.5 (spectres obtenus avec un spectromètre UV-vis de laboratoire Perkin Elmer Lambda19).

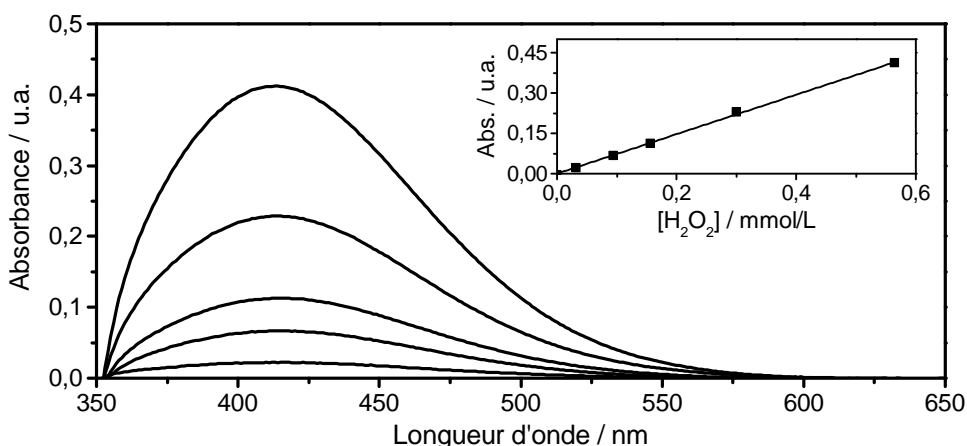


Figure II.5. Spectres d'absorption de  $\text{TiOSO}_4$  avec ajouts croissants de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Encart : droite d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## Chapitre II

La limite de détection du spectromètre intégré de Nébulex avec ce réactif est de  $1,5 \mu\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en solution. Le même type de courbes est obtenu en ajoutant du TATP, du HMTD ou du MEKP au réactif à la place de l'eau oxygénée et les limites de détection en solution sont également de l'ordre de la  $\mu\text{M}$  pour ces trois cibles.

Des essais de détection de vapeurs d'eau oxygénée ont été réalisés avec le prototype Nébulex associé à ce réactif (cf. Figure II.6). Le temps de détection pour une exposition de  $2 \text{ ppm}_v$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est de l'ordre d'une minute en se basant sur une variation de signal supérieure à trois fois le bruit de mesure (le bruit de mesure étant l'écart type). Des temps de détection plus longs (de l'ordre de 1,5 minutes) ont été obtenus pour le TATP, dus à la faible solubilisation de celui-ci dans la solution réactive, même lorsqu'elle contient jusqu'à 50 % en volume d'AcN.

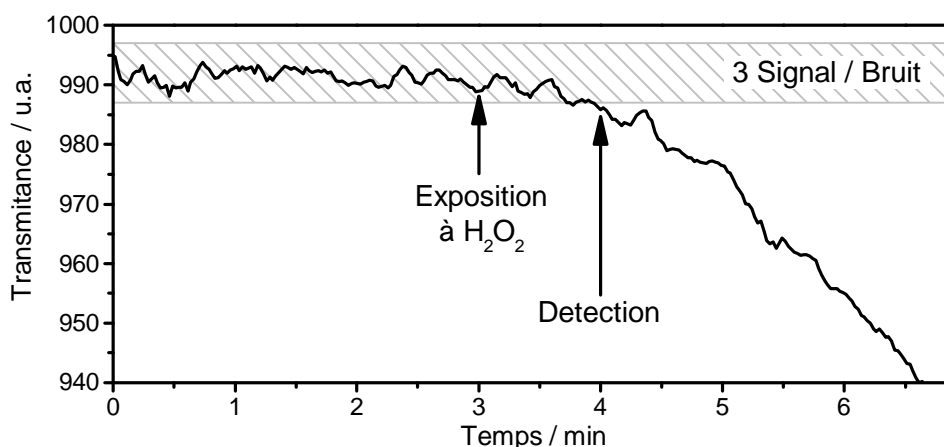


Figure II.6. Essai de détection par colorimétrie de  $2 \text{ ppm}_v$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec Nébulex.

### II.1.3.2 Durée de fonctionnement et robustesse

Grâce au nouveau système de condensation des vapeurs développé pour le prototype V1, aucune perte significative n'a été observée après 48 heures de fonctionnement en continu avec de l'eau. De plus, lors d'un test sur 24 heures de fonctionnement avec la formulation réactive  $\text{TiOSO}_4$  sans solvant organique, trois expositions à de l'eau oxygénée ont été réalisées, donnant lieu à trois détections sur le suivi du signal optique. Lorsqu'une solution réactive contenant 50 % d'AcN est utilisée, la durée de fonctionnement est nettement diminuée. Un essai sur 30 heures a révélé une perte d'environ 80 % de solution, ce qui est bien supérieur à la proportion d'AcN dans la formulation. Une partie de l'eau et / ou de l'acide est donc entraînée par ou avec l'AcN. Des développements sont en cours pour contourner ce problème mais ne seront pas présentés dans ce manuscrit, la solution réactive utilisée pour la détection du nitrométhane (NM) par électrochimie ne contenant pas de solvant organique.

### II.2 Banc de génération de vapeurs

Dans le cadre du développement de Nébulex, un banc de génération de vapeurs a été développé afin de quantifier la concentration en NM dans l'air aspiré par Nébulex. De plus, différentes configurations ont été testées, permettant de générer de façon maîtrisée une large gamme de concentrations de vapeurs de NM.

Le montage expérimental comprend un générateur constitué d'un flacon (dont la température peut être régulée) dans lequel est disposé le NM (pur ou en solution), de plusieurs bulleurs en série contenant de l'eau, d'une pompe permettant d'aspirer l'air à travers le générateur et les bulleurs ainsi que d'un régulateur de débit (cf. Figure II.7).

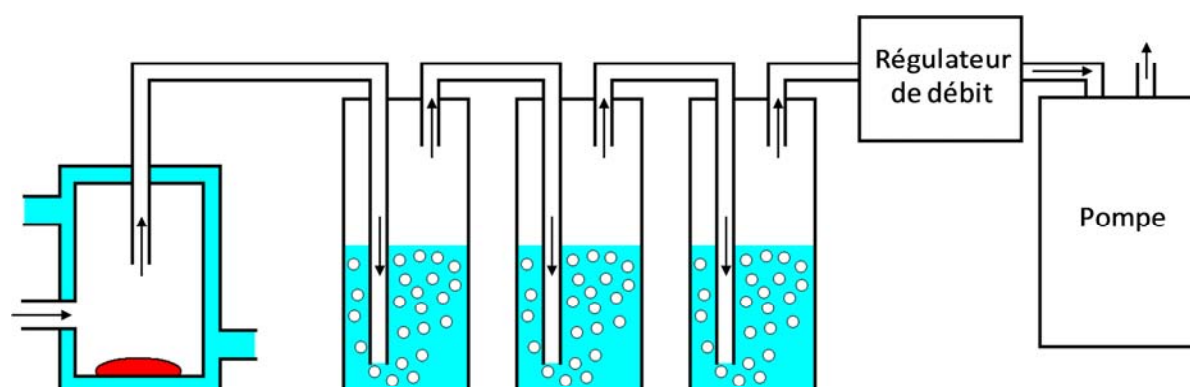


Figure II.7. Schéma du montage expérimental de génération de vapeurs.

La méthode utilisée pour doser le contenu des bulleurs après exposition au NM est la chromatographie en phase liquide (HPLC). Cette technique est en effet très sensible, répétable, et permet, après étalonnage, de doser précisément l'analyte. La chaîne HPLC (Waters) utilisée est constituée d'une colonne de 150 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre interne, avec une phase stationnaire fonctionnalisée avec des chaînes alkyles de 18 carbones (C18). La phase mobile est un mélange eau / méthanol à 50 / 50 en volume avec un débit de 1 mL/min. La détection est réalisée par détection UV à une longueur d'onde de 215 nm.

L'absence de NM dans le dernier bulleur avant la pompe permet de s'assurer que toutes les vapeurs générées ont été solubilisées dans les bulleurs précédents. L'équation II-1 est utilisée afin de remonter à la concentration en NM dans l'air à partir des résultats du dosage du contenu des deux premiers bulleurs :

$$[\text{NM}]_{\text{vapeurs}} = \frac{\sum([\text{NM}]_{\text{bulleur}} \times V_{\text{bulleur}})}{D \times t} \times V_m \times 10^6 \quad \text{II-1}$$

## Chapitre II

avec  $[NM]_{\text{vapeurs}}$  la concentration en NM générée (en ppm<sub>v</sub>),  $[NM]_{\text{bulleur}}$  la concentration en NM du bulleur dosée par HPLC (en mol/L),  $V_{\text{bulleur}}$  le volume de solution contenue dans le bulleur (en L),  $D$  le débit d'air aspiré (en L/min),  $t$  la durée d'exposition (en minutes) et  $V_m$  le volume molaire d'un gaz d'après la loi des gaz parfaits (24 L/mol à 20°C).

Les quatre paramètres principaux étudiés sont la quantité de NM utilisée (volume et concentration), le volume du générateur, la position d'aspiration dans le générateur et la durée d'exposition.

### II.3 L'électrochimie

L'électrochimie est la chimie des réactions faisant intervenir l'échange d'électrons à une interface électrode / électrolyte :



Avec Ox et Red les formes oxydée et réduite de l'espèce électroactive,  $e^-$  un électron et  $n$  le nombre d'électrons échangés lors de la réaction. Les électrons se déplacent entre les électrodes dans le circuit extérieur et l'équilibre de charge est compensé par un mouvement d'ions dans la solution électrolytique.

#### II.3.1 Aspects théoriques

L'électrochimie est un domaine vaste et fait l'objet de nombreux ouvrages [138-143]. Seuls les aspects utiles à notre étude seront développés succinctement dans ce paragraphe, un complément un peu plus détaillé étant fourni en Annexe 2.

Le potentiel de l'électrode  $E_{\text{eq}}$  à l'équilibre thermodynamique avec une solution électrolytique contenant une espèce électroactive est défini par la relation de Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}(\text{sol})}{C_{\text{red}}(\text{sol})} \quad \text{II-3}$$

Avec  $E^0$  le potentiel standard du couple Ox/Red,  $R$  la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K),  $T$  la température (en K),  $F$  la constante de Faraday (96485 C/mol) et  $C_{\text{ox}}(\text{sol})$  et  $C_{\text{red}}(\text{sol})$  les concentrations en Ox et Red dans la solution. Dans le cas particulier où des protons participent à la réaction (avec  $m$  le nombre de protons impliqués comme réactifs),  $E^0$  est remplacé dans l'équation II-3 par le potentiel standard apparent  $E^{0'}$  avec :

$$E^{0'} = E^0 - \frac{m}{n} \times \frac{RT}{F} \ln(C_{\text{H}^+}) = E^0 - \frac{m}{n} \times 0.058 \times \text{pH} \quad (\text{à } 20^\circ\text{C}) \quad \text{II-4}$$



## Chapitre II

Le pH est donc une grandeur importante en électrochimie car il module le potentiel de ces réactions. De plus, certaines espèces électroactives possèdent également des propriétés acidobasiques et la proportion de chacune des formes est également modulée par le pH (en relation avec le  $pK_A$  du couple acidobasique). C'est le cas du NM dont la forme basique  $CH_2NO_2^-$  n'est pas électroactive et donc ne pourra pas être détectée par électrochimie.

En électrochimie analytique et plus particulièrement en voltampérométrie (cf. paragraphe II.3.2), il est important de pouvoir interpréter les courbes courant-potentiel en fonction de la composition de la cellule d'électrolyse. La loi de Faraday permet de relier la quantité de matière électrolysée  $N_i$  (en mol) à la quantité d'électricité  $Q$  (en C) avec  $F$  la constante de Faraday et  $n$  le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

$$N_i = \frac{Q}{n \times F} \quad \text{II-5}$$

Le courant  $I$  étant la quantité d'électricité par unité de temps ( $t$ ), la vitesse globale de réaction électrochimique  $v_{globale}$  peut être définie par la relation II-6 avec  $A$  l'aire de l'électrode de travail et  $J$  la densité de courant.

$$v_{globale} = \frac{dN_i}{dt} = \frac{I}{nFA} = \frac{J}{nF} \quad \text{II-6}$$

Différents facteurs influencent la vitesse de réaction électrochimique et donc le courant :

- Le transfert de charge : c'est-à-dire le transfert des électrons de l'électrode vers les espèces électroactives ou inversement. Décrit par la loi de Butler-Volmer, ce phénomène implique que le courant évolue de façon exponentielle en fonction de la surtension appliquée à l'électrode de travail. Il dépend de la nature de l'électrode de travail.
- Le transfert de masse : c'est-à-dire le transport des espèces électroactives vers l'interface électrode-électrolyte. Ce transport a lieu par diffusion (car la migration et la convection peuvent être négligées avec certaines précautions expérimentales) et il est décrit par les lois de Fick. Il en découle que le courant est proportionnel à la concentration en solution de l'espèce électroactive si la couche de diffusion est d'épaisseur constante (régime de diffusion stationnaire). En revanche, le courant décroît en  $t^{-1/2}$  dans le cas d'un régime de diffusion naturelle (loi de Cottrell) car l'épaisseur de la couche de diffusion est variable.
- Les réactions chimiques pouvant intervenir avant et/ou après la réaction électrochimique (complexation, protonation...).

- Autres étapes : l'adsorption du réactif sur l'électrode et la désorption du produit de réaction, ou encore la cristallisation du produit de réaction sur l'électrode par exemple.

Le mécanisme de réduction du NM fait intervenir plusieurs étapes de transferts électroniques couplées à des étapes de réaction chimiques en solution comme nous le verrons dans le chapitre III.

### II.3.2 Méthodes de mesure

Les méthodes électrochimiques peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré [143]. On peut ainsi distinguer :

- La potentiométrie : le courant traversant la cellule est maintenu nul (équilibre thermodynamique) et le potentiel est mesuré en fonction du temps.
- La voltampérométrie : le potentiel est balayé en fonction du temps et le courant est mesuré en fonction du potentiel (ou du temps, les deux étant reliés par la vitesse de balayage).
- La coulométrie ou chronoampérométrie : le potentiel est maintenu constant et le courant est mesuré en fonction du temps, permettant de déterminer la charge électrique échangée.

Dans ce manuscrit, seules les techniques qui ont été utilisées seront détaillées c'est-à-dire la voltampérométrie à balayage linéaire (LSV), la voltampérométrie cyclique (CV), la voltampérométrie différentielle à impulsions surimposées constantes (DPV), la voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV) et la chronoampérométrie [142-144]. Elles seront à chaque fois illustrées par un schéma de la séquence de balayage de potentiel et par un exemple de courbe courant-potentiel typique (oxydation du ferrocyanure à 2 mM dans une solution tamponnée à pH 7,5 avec une électrode de travail en or).

#### II.3.2.1 Voltampérométrie à balayage linéaire (LSV)

La voltampérométrie à balayage linéaire est la plus simple des techniques voltampérométriques. Elle est généralement mise en œuvre dans une solution agitée ou avec une électrode tournante, ce qui permet d'obtenir un régime de diffusion stationnaire convectif. Le principe est de faire varier le potentiel linéairement en fonction du temps à partir d'un potentiel où aucune réaction n'a lieu (généralement le potentiel de circuit ouvert) jusqu'au mur d'oxydation ou de réduction du milieu. Expérimentalement, le potentiostat n'applique pas un balayage linéaire de potentiel mais une série d'incréments de potentiel  $\Delta E$  qui constitue une rampe de potentiel en forme d'escalier (cf. Figure II.8.). Le courant est

## Chapitre II

échantillonné sur chaque marche de potentiel, permettant de tracer la courbe du courant en fonction du potentiel. Le courant capacitif augmentant proportionnellement avec la vitesse de balayage, celle-ci est généralement faible en LSV, de l'ordre de 1 à 20 mV/s. La Figure II.8 montre un voltampérogramme typique obtenu en LSV.

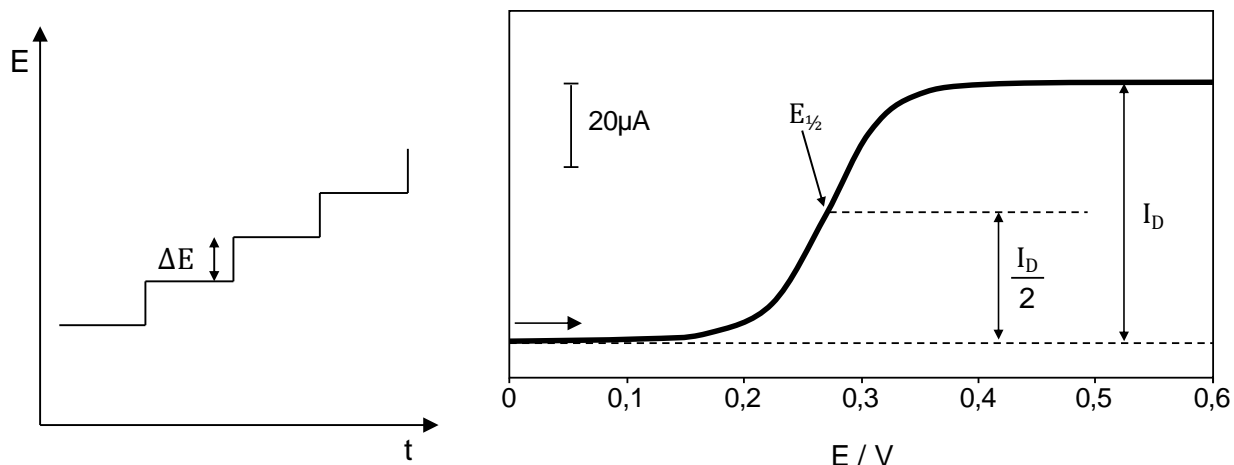


Figure II.8. Séquence de balayage de potentiel utilisée en LSV (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite).

- Avant le potentiel d'oxydation, seul un courant résiduel est présent, le courant augmente donc légèrement avec le potentiel.
- A partir du potentiel d'oxydation, le courant augmente de façon exponentielle suivant la relation de Butler-Volmer, car il n'est pas encore limité par le transport de matière, la concentration en ferrocyanure à l'électrode étant encore proche de celle en solution.
- Au fur et à mesure que le ferrocyanure est consommé à l'électrode, le phénomène de transport de matière par diffusion limite l'augmentation de courant jusqu'à obtenir le courant limite de diffusion défini par le régime de diffusion stationnaire.

Les voltampérogrammes obtenus en LSV ont donc l'allure d'une vague et la hauteur de cette vague est directement proportionnelle à la concentration en solution de l'espèce électrolysée. Le potentiel de demi-vague  $E_{1/2}$  est défini comme étant le potentiel pour lequel le courant est égal à la moitié du courant limite de diffusion. Par calcul on trouve que ce potentiel de demi-vague est une bonne approximation du potentiel standard apparent  $E^0$  dans le cas d'un système réversible (donc avec une vitesse d'échange standard  $k^0$  élevée). Pour un système quasi-réversible ou irréversible ( $k^0$  faible), la vague du courant ainsi que  $E_{1/2}$  sont décalés vers des potentiels plus élevés (en valeur absolue). La pente de la vague permet d'obtenir des informations sur la réversibilité du système redox étudié. En effet, en traçant  $\log[(I_D - I) / I]$  en fonction de  $E$ , on obtient une droite dont la pente est égale à  $2,303 RT/nF$  (soit  $58/n$  mV à 20°C) pour un système réversible. Comme pour le  $E_{1/2}$ , la

valeur de cette pente augmente dans le cas d'un système quasi-réversible ou irréversible. Une méthode encore plus rapide, le critère de Tomeš, consiste à déterminer la différence entre  $E_{3/4}$  et  $E_{1/4}$  (calculés de la même façon que  $E_{1/2}$ ) qui est égale à  $55/n$  mV à 20°C pour un système réversible et supérieure à  $55/n$  mV pour un système non-réversible.

### II.3.2.2 Voltampérométrie cyclique (CV)

La voltampérométrie cyclique (CV) est basée sur le même principe de rampe de potentiel que la LSV mis à part qu'une inversion du sens de balayage de potentiel est réalisée à une certaine valeur de potentiel. De cette façon, le potentiel est balayé de manière cyclique (cf. Figure II.9) et plusieurs cycles peuvent être réalisés. Généralement, la CV est utilisée en régime de diffusion naturelle (sans agitation de la solution). Quand la surtension est suffisante pour électrolyser instantanément les espèces présentes à proximité de l'électrode, c'est la loi de Cottrell qui s'applique pour définir le courant de diffusion. C'est pourquoi le tracé de  $I$  en fonction de  $E$  donne un pic et non une vague. L'inversion du sens de balayage en potentiel permet d'observer le signal de retour à son état initial de l'espèce qui a été électrolysée lors du balayage aller. La Figure II.9 montre un voltampérogramme typique obtenu en CV.

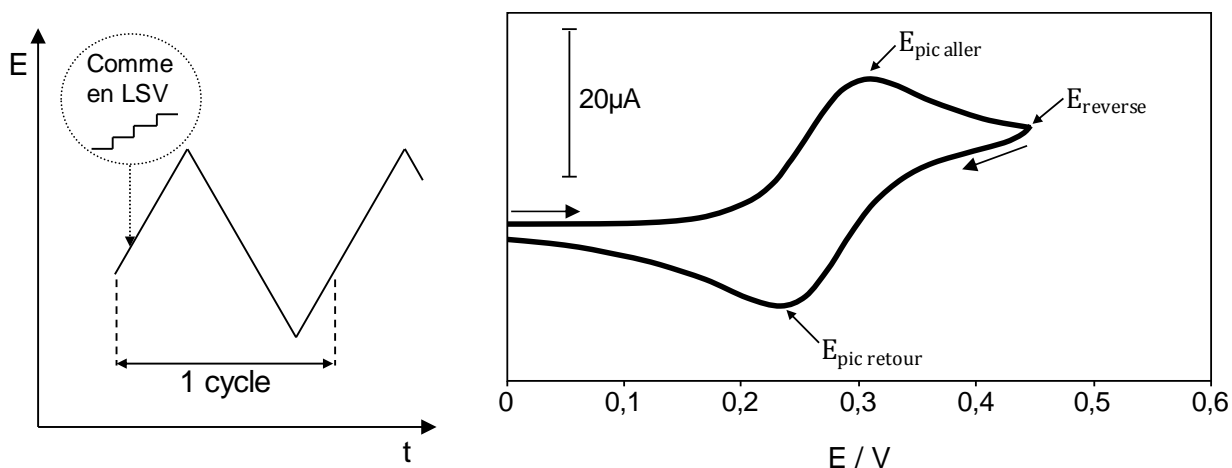


Figure II.9. Séquence de balayage de potentiel utilisée en CV (gauche) et exemple de courbe courant-potential obtenue (droite).

L'observation du signal retour donne évidemment des informations sur la réversibilité du système. L'écart de potentiel entre les pics aller et retour est égal à  $2,3 RT/nF$  ( $58/n$  mV à 20°C) dans le cas d'un système réversible et il est supérieur à cette valeur pour les systèmes quasi-réversibles. Les systèmes irréversibles quant à eux ne présentent pas de pic retour. On peut également noter que pour un système réversible, le potentiel de pic est indépendant de la vitesse de balayage et que l'intensité du pic est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage.

## Chapitre II

Les vitesses de balayage utilisables en CV vont de quelques mV/s à plusieurs centaines de V/s. Cependant, le courant faradique n'est proportionnel qu'à la racine carrée de la vitesse de balayage alors que le courant capacitif augmente proportionnellement avec la vitesse de balayage. Une trop grande vitesse de balayage conduit donc à un pic peu discernable du courant résiduel induit par le courant capacitif. Cependant, l'observation d'un pic retour nécessite un balayage de potentiel suffisamment rapide pour laisser peu de temps à l'espèce formée de diffuser. Les vitesses de balayage couramment utilisées en CV sont donc de l'ordre de 10 à 500 mV/s. Le régime de transport de matière à l'électrode étant la diffusion naturelle, le courant est assez faible et donc la CV n'est pas une technique voltampérométrique très sensible pour faire des études quantitatives de dosage mais plutôt utilisée pour effectuer des études mécanistiques.

### II.3.2.3 Voltampérométrie différentielle à impulsions constantes surimposées (DPV)

La voltampérométrie différentielle à impulsions constantes surimposées (DPV) consiste à effectuer une LSV et à ajouter une impulsion de potentiel à la fin de chaque palier de potentiel. L'amplitude de l'impulsion  $E_{\text{pulse}}$  est en général grande (de l'ordre de 10 à 50 mV) devant l'incrément de potentiel  $\Delta E$  et sa durée est courte (de l'ordre de 20 à 100 ms) devant la durée du palier de potentiel. Le courant est mesuré juste avant et juste à la fin de chaque impulsion. C'est la différence entre ces deux courants qui est ensuite reportée sur la courbe intensité-potentiel d'où le nom de voltampérométrie différentielle. La Figure II.10 présente la séquence de potentiel utilisée ainsi que l'allure d'une courbe courant-potentiel.

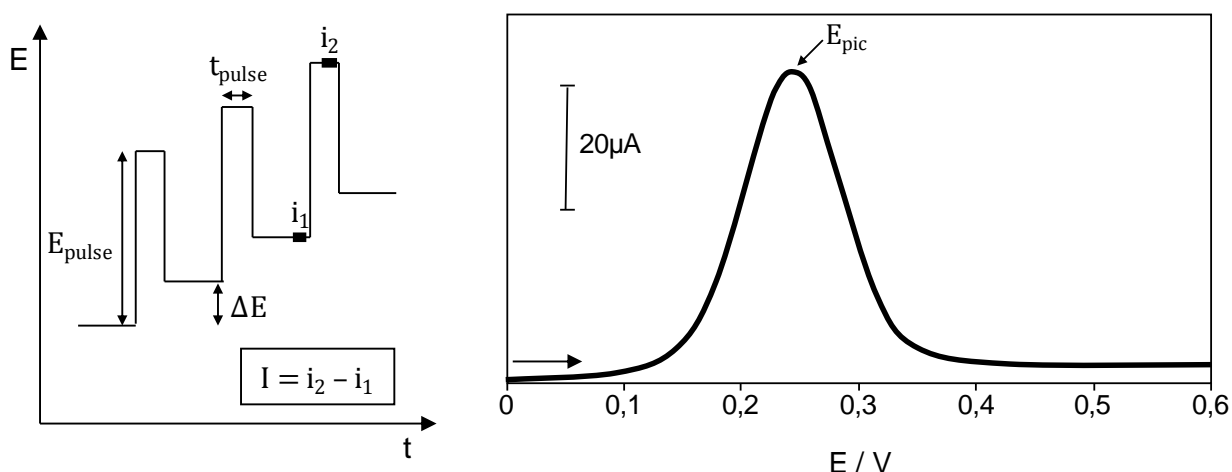


Figure II.10. Séquence de balayage de potentiel utilisée en DPV (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite).

Contrairement à la vague obtenue avec la LSV, le signal d'oxydation sur la courbe courant-potentiel prend ici la forme d'un pic comme il peut être attendu de la part d'une technique différentielle. Le potentiel de pic  $E_{\text{pic}}$  est proche du  $E_{1/2}$  obtenu en LSV et son intensité est proportionnelle à la concentration en solution (dans le cas d'un régime de

## Chapitre II

diffusion stationnaire). La largeur du pic à mi-hauteur est d'autant plus faible que le système est réversible. Cette technique, de par son aspect différentiel, a pour avantage de supprimer une partie du courant résiduel ce qui permet d'augmenter le ratio signal / bruit et donc la sensibilité. De plus, dans le cas de signaux de faible intensité, il est plus facile d'identifier un pic plutôt qu'une vague et également de différencier deux pics successifs plutôt que deux vagues. L'inconvénient majeur de la technique est la vitesse de balayage qui se doit d'être faible comme pour la LSV (donc de l'ordre de 1 à 20 mV/s).

### II.3.2.4 Voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV)

La voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV) est une variante de la DPV où la durée de l'impulsion est égale à la moitié de la durée du palier de potentiel. Cependant, il est plus aisé de la considérer comme étant la surimposition d'une onde carrée à la rampe de potentiel, d'où son nom. Dans ce cas, chaque palier est constitué d'une impulsion de potentiel dans le même sens que le sens de balayage suivi d'une impulsion de même amplitude mais dans le sens inverse au sens de balayage. La différence de courant reportée sur la courbe intensité-potentiel est alors  $I = i_{\text{dir}} - i_{\text{inv}}$  avec  $i_{\text{dir}}$  le courant mesuré sur l'impulsion dans le même sens que le balayage (dir pour direct) et  $i_{\text{inv}}$  le courant mesuré sur l'impulsion dans le sens opposé (inv pour inverse). La Figure II.11 présente la séquence de balayage de potentiel utilisée en SWV ainsi qu'un exemple type de voltampérogramme obtenu.

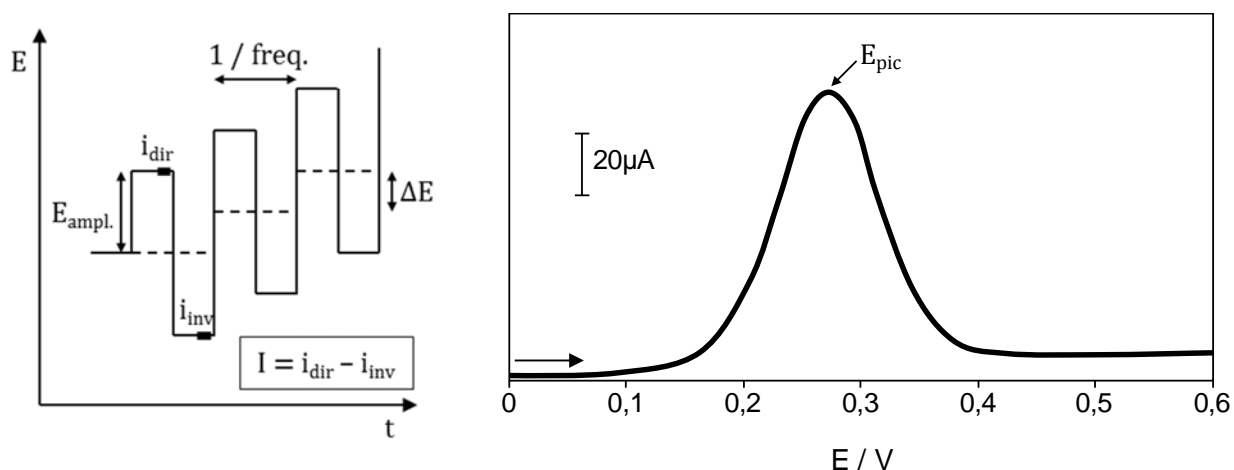


Figure II.11. Séquence de balayage de potentiel utilisée en SWV (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite).

L'interprétation des pics est la même qu'en DPV mais la SWV présente deux avantages majeurs comparée à elle. Tout d'abord, la vitesse de balayage qui est souvent présentée sous la forme d'une fréquence (vitesse de balayage =  $\Delta E \times \text{fréquence}$ ) peut être beaucoup plus élevée dans le cas de la SWV, de l'ordre de 10 mV/s à 5 V/s. L'autre avantage est que l'alternance de direction des impulsions permet d'effectuer des aller retours

## Chapitre II

---

entre les états oxydé et réduit de l'espèce électrolysée (dans le cas d'un système réversible). De ce fait dans le cas d'une oxydation par exemple,  $i_{dir}$  est un courant positif alors que  $i_{inv}$  est un courant négatif correspondant à la réduction du produit immédiatement formé. Le courant différentiel  $I = i_{dir} - i_{inv}$  est donc plus élevé que le courant direct  $i_{dir}$ . La SWV permet par conséquent d'obtenir des courants plus élevés qu'en DPV, ce qui la rend plus sensible.

### II.3.2.5 Chronoampérométrie et coulométrie

La chronoampérométrie consiste à fixer le potentiel et à suivre le courant en fonction du temps. La valeur du potentiel appliquée est généralement choisie de telle sorte que la surtension soit suffisante pour se situer dans la zone de potentiel où le courant est limité par la diffusion. Ainsi, en régime de diffusion stationnaire convectif, le courant est constant sur le chronoampérogramme tant que l'espèce n'est pas consommée de manière quantitative dans la solution électrolytique. Cette technique peut donc être utilisée pour suivre les variations de concentration d'une espèce, dans une cellule en flux par exemple (cf. paragraphe II.3.4.2).

La coulométrie est en fait la même technique mais avec le suivi de la charge électrique échangée en fonction du temps, ce qui revient à tracer l'intégration du courant car  $I = dQ/dt$ . A des temps d'électrolyse suffisamment longs ou dans le cas où le ratio de l'aire de l'électrode de travail sur le volume de la solution électrolytique est suffisamment important, l'espèce est consommée significativement et le courant décroît en fonction du temps. Ainsi la coulométrie totale, c'est-à-dire la consommation par électrolyse de toute l'espèce dans la solution, est une manière usuelle de déterminer soit le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, soit la concentration initiale de l'espèce par application de la loi de Faraday (relation II-5). En théorie, l'électrolyse est totale lorsque la charge échangée  $Q$  n'évolue plus (ce qui revient à  $I = 0$ ). En pratique,  $I$  revient rarement à 0 à cause du courant résiduel subsistant. Une correction de la charge échangée prise en compte pour les calculs est alors réalisée par soustraction de la charge due au courant résiduel.

### II.3.2.6 Conclusions

Le Tableau II.1 regroupe les caractéristiques de chacune des quatre techniques voltampérométriques utilisées dans cette étude. La chronoampérométrie n'a pas été intégrée à ce comparatif étant donné qu'elle n'a pas été utilisée pour la détection du NM mais pour la compréhension du mécanisme (paragraphe III.3.3).

## Chapitre II

Tableau II.1. Comparaison des techniques voltampérométriques selon les différents facteurs déterminants.

Technique	Vitesse balayage	Courant résiduel	Forme signal	Intensité signal
LSV	Lente	Elevé	Vague	Elevée
CV	Rapide	Elevé	Pic	Faible
DPV	Lente	Faible	Pic	Elevée
SWV	Rapide	Faible	Pic	Elevée

Parmi ces techniques, la SWV semble présenter le meilleur compromis pour les quatre facteurs étudiés. Néanmoins, ces quatre techniques seront testées pour déterminer expérimentalement laquelle est la plus adaptée à la détection du NM avec Nébulex.

### II.3.3 Mise en œuvre expérimentale

#### II.3.3.1 Solution électrolytique

Les solutions électrolytiques utilisées sont majoritairement aqueuses avec un sel support KCl à une concentration de 1 M. Une grande variété de tampons a été utilisée, tous à une concentration fixe de 0,1 M. Pour la préparation d'une solution aqueuse tamponnée, du KCl et du tampon en poudre sont pesés, puis de l'eau est ajoutée à hauteur d'environ 90 % du volume total final. Le pH est ensuite mesuré (à l'aide d'un pH mètre PHM201 muni d'une électrode pH combinée XC161, Radiometer) puis ajusté à la valeur choisie par ajouts de HCl ou de KOH concentrés. Cette valeur doit être relativement proche du  $pK_A$  du couple acidobasique utilisé pour bénéficier de l'effet tampon (au maximum  $pK_A \pm 1$ ). Une fois le pH ajusté, le volume est complété avec de l'eau.

Des expériences ont également été menées dans l'acétonitrile (cf. chapitre IV, greffage électrochimique de sels de diazonium). Le sel support utilisé dans ce cas est le tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBABF<sub>4</sub>) à une concentration de 0,1 M.

#### II.3.3.2 Potentiostat et cellule électrochimique

Le potentiostat qui a été utilisé pour la majorité des expériences est un potentiostat portable Palmsens (Palm Instruments BV). Il présente l'avantage d'être compact (pouvant être intégré au prototype Nébulex) tout en ayant des performances proches des potentiostats classiques de laboratoire. Le potentiostat d'un stand de polarographie MDE150 (Radiometer) a été utilisé pour les expériences avec une électrode de travail en mercure.



## Chapitre II

---

Les cellules électrochimiques utilisées lors de l'étude sont des vases en verre de contenance 20-90 mL (Metrohm). Elles sont munies d'un couvercle avec cinq ouvertures permettant de disposer les électrodes dans la cellule. Pour les expériences menées en l'absence d'oxygène dissous dans la solution électrolytique, un barbotage d'argon est appliqué pendant 10 à 20 minutes. Ensuite, soit la canne d'arrivée des gaz est remontée en partie haute de la cellule pour maintenir un léger flux d'argon au-dessus de la solution, soit elle est retirée et la cellule est fermée le plus hermétiquement possible avec du parafilm. Un agitateur magnétique avec contrôle de la vitesse de rotation a été utilisé pour garantir les mêmes conditions d'agitation de la solution entre les différentes expériences. La vitesse de rotation utilisée est généralement de 150 rpm (tours par minute) avec un barreau aimanté identique pour toutes les expériences. La cellule n'a pas été thermostatée à l'aide d'un bain à circulation mais le laboratoire où les mesures ont été réalisées est climatisé à  $20 \pm 2$  °C.

### II.3.3.3 Electrodes

L'électrode de référence (RE) utilisée lors de cette étude est l'électrode d'argent / chlorure d'argent (Ag/AgCl KCl 3 M,  $E = 0,210$  V vs ENH à 20 °C, Metrohm). Toutes les valeurs de potentiel données dans ce manuscrit seront rapportées à cette électrode de référence.

Les contres électrodes (CE) utilisées dans cette étude sont en platine (métal relativement inerte chimiquement). Elles peuvent être sous la forme d'un fil, d'une grille, d'une plaque, etc..., l'important étant que leur surface soit plus grande que celle de l'électrode de travail afin qu'elles ne limitent pas le courant.

Le matériau qui constitue l'électrode de travail (WE) a une très grande influence sur les voltampérogrammes obtenus. Différents matériaux ont été testés afin de déterminer lequel est le plus adapté pour réaliser la détection du NM. Toutes les électrodes solides ont été polies avec de la poudre d'alumine de granulométrie moyenne  $0,3 \mu\text{m}$  (Metrohm) mélangée à de l'eau ultrapure pour former une pâte puis ont été exposées à des ultrasons pour éliminer les particules résiduelles d'alumine. Certaines ont reçu un prétraitement électrochimique en plus de l'étape de polissage.

- Le mercure : électrode au comportement idéal car sa surface peut être renouvelée simplement en renouvelant la goutte. La technique de formation de la goutte utilisée ici est la goutte de mercure statique (SMDE). La goutte est formée pendant un temps défini (0,5 seconde dans notre cas) puis sa croissance est stoppée en bloquant l'entrée du capillaire. La mesure électrochimique est réalisée pendant ce temps où la taille de la goutte est constante puis la goutte est éjectée du capillaire pour la formation de la suivante. Cette séquence est répétée pour chaque point de la courbe courant-potentiel,

ce qui permet pour chaque incrément de potentiel d'avoir une électrode de travail qui n'a pas été affectée par les mesures précédentes.

- L'or : électrode stable qui permet d'obtenir un transfert d'électrons rapide pour bon nombre de systèmes redox. Un prétraitement électrochimique [145] a été réalisé dans une solution d'acide sulfurique à 0,05 M en balayant le potentiel de 0,4 à 1,4 V jusqu'à obtenir un voltampérogramme répétable (généralement 20 cycles).
- Le carbone vitreux (GC pour *glassy carbon*) : électrode très utilisée dans la littérature car elle présente des qualités de transfert d'électron élevées et une fenêtre électrochimique très étendue. Un prétraitement électrochimique [146] a été réalisé en cyclant le potentiel entre +2 et -2 V pendant 20 cycles dans une solution aqueuse de KCl à 0,1 M.
- Le cuivre : électrode présentant une fenêtre électrochimique étendue en réduction mais facilement oxydée. Un prétraitement électrochimique [147] a été réalisé dans une solution d'acide perchlorique à 0,5 M en appliquant un potentiel de -0,8 V pendant 5 minutes.
- Autres matériaux : le nickel, le platine et l'acier inoxydable 316L ont également été utilisés. Aucun prétraitement supplémentaire n'a été mis en œuvre pour ces matériaux.

### II.3.4 Intégration de l'électrochimie dans le prototype Nébulex

La détection électrochimique du NM avec le prototype Nébulex, objectif de ce travail, requiert une étape de miniaturisation et d'intégration du système. Le potentiostat utilisé étant peu encombrant, il a pu être directement intégré au prototype. Un autre potentiostat (modèle emStat2, Palm Instruments BV) encore plus compact a été également approvisionné et testé avec des résultats similaires. Un système classique à 3 électrodes n'est par contre pas envisageable étant donné que la cuve de l'appareil contenant la solution de nébulisation est placée sous dépression pour la formation du spray. Notre choix s'est porté sur des électrodes imprimées (SPE) qui sont beaucoup plus compactes. La première approche qui a été envisagée pour les utiliser avec le prototype a été de déporter la mesure dans une cellule en flux à l'extérieur de la cuve de l'appareil, en faisant circuler la solution de nébulisation en boucle fermée entre la cuve et la cellule de mesure (cf. Figure II.12).



Figure II.12. Photographie de la cuve de nébulisation adaptée pour l'électrochimie, de la cellule en flux comportant la SPE et du potentiostat compact (de gauche à droite)

### II.3.4.1 Electrodes imprimées (SPE)

Les électrodes imprimées (SPE) ont été approvisionnées auprès de la société Dropsens. Elles sont constituées d'une plaque d'alumine sur laquelle les 3 électrodes (WE, CE et RE) sont déposées par une technique similaire à une imprimante à jet d'encre. Des contacts électriques sont également déposés ainsi qu'un film protecteur permettant de les isoler de la solution électrolytique (cf. photo de gauche en Figure II.13). Le résultat est un dispositif très compact (34 x 10 x 0,5 mm) en comparaison avec un système classique à 3 électrodes de laboratoire comme illustré par la photo de droite en Figure II.13. Le modèle utilisé dans notre étude (Dropsens 250BT) comporte une WE en or de diamètre 4 mm, une CE en platine et une RE en argent.



Figure II.13. Photo d'une SPE (gauche) et comparatif d'encombrement entre un système classique à 3 électrodes et une SPE (droite)

La RE est en fait une pseudo-référence puisqu'elle n'est pas en équilibre avec une solution spécifique invariante. La stabilité de son potentiel n'est pas aussi bonne que celle d'une électrode de référence classique. Afin de l'améliorer, la pseudo référence en argent a été recouverte d'un dépôt de chlorure d'argent. Pour ce faire, une différence de potentiel de +1,4 V a été appliquée pendant 1 minute dans une solution de KCl 1 M entre la pseudo-référence d'argent de la SPE (WE dans ce cas) et une électrode de platine (à la fois RE et

CE). Dès les premières secondes d'électrolyse, un dépôt noir et uniforme a été observé sur la pseudo-référence en argent de la SPE, preuve d'un bon recouvrement par AgCl.

Le polissage mécanique n'étant pas possible pour la WE en or dans le cas d'une SPE, un autre type de prétraitement chimique et électrochimique a été réalisé [145]. Cette opération consiste à tremper l'électrode dans un mélange de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 25 % et de KOH à 0,05 M pendant 10 minutes, puis de réaliser un balayage de potentiel de  $-0,2$  à  $-1,2$  V dans une solution de KOH à 0,05 M.

### II.3.4.2 Cellule en flux

Afin d'utiliser les SPE avec Nébulex, la mesure a été déportée de la cuve vers une cellule en flux (Dropsens) par circulation de la solution nébulisée en boucle fermée (montage complet schématisé en Figure II.14). La cuve et la cellule sont raccordées par des tuyaux souples de 1/16 de pouce de diamètre interne et une pompe à membrane (KNF) permet la circulation de la solution nébulisée à un débit de 3 mL/min. Un module de goutte à goutte a été intégré dans la boucle de circulation afin de casser les impulsions de liquide produites par la pompe, permettant d'obtenir un débit très régulier. La pompe et le module de goutte à goutte sont placés en aval de la cellule afin que le chemin entre la cuve et la cellule soit le plus court possible.

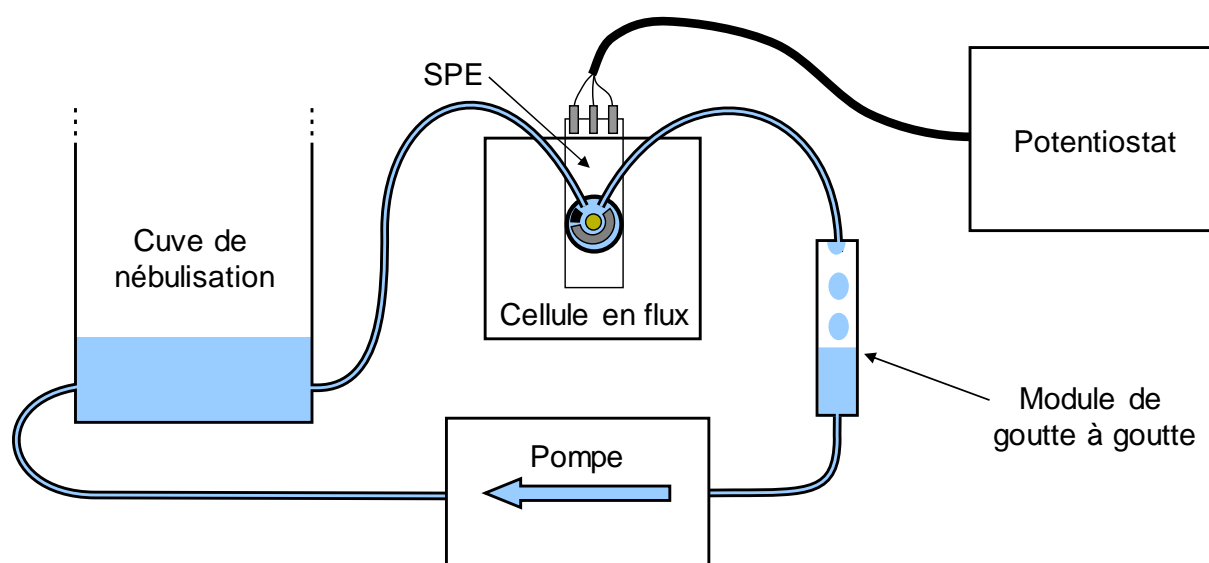


Figure II.14. Schéma du montage utilisé pour les détections de vapeurs de NM par électrochimie avec le prototype Nébulex (la flèche bleue indique le sens de circulation du liquide).

### II.4 Résonance Magnétique Nucléaire

La spectrométrie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a été utilisée lors de cette étude pour identifier les produits de réduction du NM afin d'en éclaircir le mécanisme. Des solutions électrolytiques contenant du NM et ayant subi différents temps d'électrolyse ont donc été caractérisées, mettant en évidence la présence de plusieurs produits de réduction. Le principe de base de la technique sera succinctement exposé [35,148,149], suivi d'une description des appareils utilisés ainsi que des séquences de mesures mises en œuvre.

#### II.4.1 Principe de base

La RMN est une technique d'analyse structurale très puissante et par nature non destructive qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique d'un noyau atomique. Seuls les isotopes possédant un nombre quantique de spin  $I$  non nul peuvent être observés, ce qui élimine ceux ayant à la fois un nombre de protons et de neutrons pairs.  $I$  résulte du moment cinétique de spin  $\vec{I}$ . Un noyau possédant un moment cinétique de spin possède également un moment magnétique  $\vec{\mu}$  proportionnel à  $\vec{I}$  par le facteur  $\gamma$  appelé rapport gyromagnétique. Lorsqu'un grand nombre de noyaux est placé dans un champ magnétique fixe et homogène  $\vec{B}_0$ , les moments magnétiques se couplent à  $\vec{B}_0$  selon  $2I + 1$  niveaux d'énergie. Ces niveaux sont séparés par le même intervalle d'énergie et sont occupés selon une répartition de Boltzmann, les niveaux les plus bas en énergie étant les plus peuplés. D'un point de vue plus classique, l'ensemble des moments magnétiques  $\vec{\mu}$  ainsi couplés avec  $\vec{B}_0$  crée une aimantation d'équilibre  $\vec{M}_0$  parallèle et dans le même sens que  $\vec{B}_0$ . L'application d'une onde radiofréquence  $\vec{B}_1$  polarisée perpendiculairement à  $\vec{B}_0$  permet de modifier la population des niveaux d'énergie et donc de modifier l'orientation de l'aimantation globale  $\vec{M}$ . La durée de l'impulsion radiofréquence définit l'angle que forment alors  $\vec{M}$  et  $\vec{B}_0$ . Après l'impulsion, l'aimantation  $\vec{M}$  revient à son état d'équilibre  $\vec{M}_0$  selon une trajectoire complexe de rotation en spirale autour de  $\vec{B}_0$  et de fréquence  $\nu_0$  appelée fréquence de Larmor. Ce mouvement de précession génère dans une bobine un courant d'induction, de la forme d'une sinusoïdale amortie. Cet amortissement reflète le retour à l'équilibre du système sous l'effet des processus de relaxation. Ce signal temporel est alors numérisé puis converti par transformée de Fourier en spectre fréquentiel. Le signal RMN étant par nature peu intense, il est nécessaire de procéder à plusieurs accumulations (scans) de la même expérience pour augmenter le ratio signal / bruit.

## Chapitre II

La fréquence de Larmor  $\nu_0$  n'est autre que la fréquence de résonance du noyau étudié et est égale à  $\gamma \cdot B_0 / 2\pi$ . Elle dépend donc uniquement des caractéristiques intrinsèques du noyau et du champ magnétique appliqué. Le nuage électronique du noyau étudié va également influencer sur la fréquence exacte de résonance  $\nu$ . En effet, le mouvement des électrons qui gravitent autour du noyau crée un champ magnétique opposé à  $\vec{B}_0$ , ce qui diminue le champ perçu par le noyau et donc diminue sa fréquence exacte de résonance  $\nu$ . Cet effet est très faible mais reste quantifiable, il est défini par la constante d'écran  $\sigma$ . Cette constante varie en fonction de l'environnement chimique de l'atome, le nuage électronique étant plus ou moins délocalisé par les atomes environnants. La fréquence de résonance  $\nu$  d'un noyau dans son environnement s'écrit sous la forme :

$$\nu = \frac{\gamma(1 - \sigma)B_0}{2\pi} \quad \text{II-7}$$

La différence  $\nu - \nu_0$  détermine la position de la résonance sur le spectre RMN. Pour que cet effet soit indépendant du champ appliqué, on définit le déplacement chimique  $\delta$  selon la relation II-8 avec  $\nu_{\text{ref}}$  la fréquence de résonance d'une référence (généralement le tétraméthylsilane TMS qui est fixé à 0). Cet écart est généralement très faible, c'est pourquoi  $\delta$  est multiplié par  $10^6$  et exprimé en ppm (partie par millions).

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \quad \text{II-8}$$

Le déplacement chimique est reporté en abscisse du spectre RMN alors que l'ordonnée correspond à l'intensité du signal, qui est directement proportionnelle à la quantité de noyaux détectés à cette fréquence. La position d'un pic permet donc d'identifier dans quel environnement chimique est le noyau correspondant et l'intégration de chaque pic permet de quantifier la proportion de chaque environnement d'un même noyau.

La fréquence de résonance d'un noyau donné est également affectée par l'influence des noyaux voisins porteurs d'un spin. Cet effet est à l'origine des phénomènes de couplage entre atomes, responsables des résonances apparaissant sous forme de multiplets sur le spectre.

### II.4.2 Appareillage

Un spectromètre RMN comporte un aimant supraconducteur permettant d'appliquer le champ  $\vec{B}_0$  en continu. Cet aimant est constitué d'une bobine maintenue à une très basse température dans une enceinte contenant de l'hélium liquide. Cette enceinte est entourée par un second compartiment contenant de l'azote liquide. Une bobine annexe disposée autour de l'échantillon dans la sonde RMN permet, lorsqu'elle est parcourue par un courant alternatif, d'appliquer un champ radiofréquence  $\vec{B}_1$  (l'émission, qui ne dure que quelques

## Chapitre II

microsecondes) et de collecter le signal de précession libre (travail en réception). Enfin des baies électroniques contiennent les amplificateurs de signaux, le modulateur, le démodulateur, le convertisseur analogique-numérique (C.A.N.) ainsi que les composants nécessaires au contrôle et à la synchronisation des impulsions radiofréquence ainsi qu'à la collecte des signaux. Un schéma de principe d'un spectromètre RMN est présenté en Figure II.15.

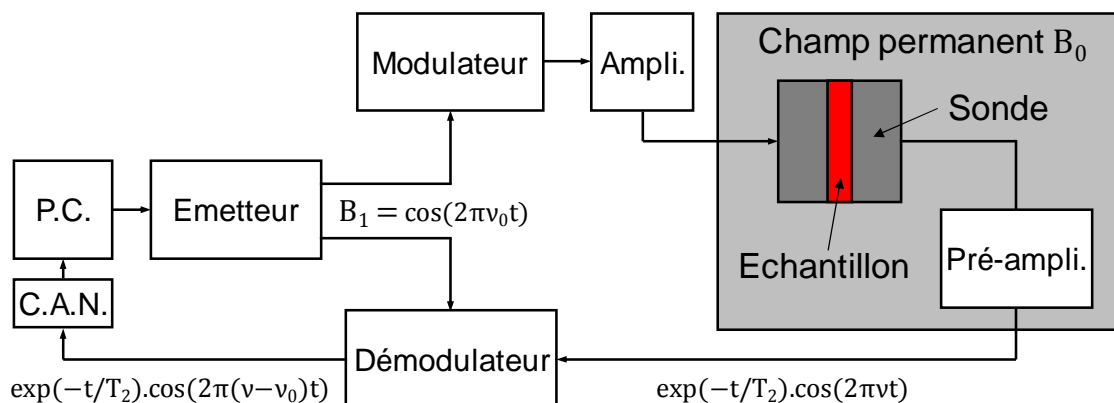


Figure II.15. Schéma de principe d'un spectromètre RMN (inspiré de [150]).

Les spectromètres RMN utilisés lors de cette étude sont de marque Bruker et ont un champ  $B_0$  de 9,4 T (ce qui correspond à une fréquence de résonance du proton de 400 MHz). Une sonde standard de 5 mm BBFO+ a été utilisée pour les spectres proton et carbone alors qu'une sonde 10 mm H-X large bande a été utilisée pour les spectres de l'azote-14.

### II.4.3 Séquences de mesure

#### II.4.3.1 RMN $^1\text{H}$

Il a initialement été envisagé de travailler dans l'eau deutérée afin d'éliminer le signal de l'eau des spectres RMN  $^1\text{H}$ . Malheureusement, les protons du NM sont labiles et s'échangent avec ceux du solvant, donnant lieu à une disparition du signal des protons du NM. C'est pourquoi il a finalement été décidé de travailler dans l'eau naturelle, et d'appliquer une séquence de mesure particulière afin de limiter son signal (pic largement majoritaire). En effet, la sensibilité du détecteur s'ajuste sur le signal le plus important afin d'éviter la saturation. Si un spectre proton « classique » est enregistré, le pic de l'eau est tellement intense que la sensibilité chute considérablement, et donc les pics mineurs correspondant aux produits d'intérêt ne sont pas bien résolus, voire indiscernables du bruit de fond. Afin de limiter cet effet, une impulsion radiofréquence de pré-saturation est envoyée sélectivement à la fréquence de résonance de l'eau (4,73 ppm), ce qui permet d'égaliser les populations de ses niveaux. Lors de la mesure consécutive à cette pré-saturation, le pic de l'eau est donc



## Chapitre II

---

fortement diminué, permettant d'obtenir une sensibilité 32 fois supérieure. Malheureusement, cette impulsion amoindrit également les signaux dont la fréquence de résonance est proche de celle de l'eau. Il n'est donc pas possible dans ce cas d'évaluer la proportion des produits par intégration de leur signal RMN. C'est notamment le cas du NM qui a un déplacement chimique de 4,51 ppm.

Un premier spectre standard est d'abord enregistré afin de quantifier les composés majoritaires. Ensuite, le spectre pré-saturé est réalisé avec un nombre d'accumulations plus élevé (256 scans avec 10 secondes de latence entre deux scans). L'acide triméthylsilyl-3-propanesulfonique (DSS :  $\delta = 0,015$  ppm par rapport au TMS) a été utilisé comme référence interne secondaire pour caler l'échelle de déplacements chimiques. Certaines mesures ont été réalisées sur la phase organique après extraction liquide-liquide des composés contenus dans la solution électrolytique aqueuse. Dans ce cas, c'est le signal du solvant deutéré qui est utilisé comme référence interne ( $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 5,32$  ppm et  $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1,94$  ppm par rapport au TMS).

### II.4.3.2 RMN $^{13}\text{C}$

L'eau ne pose pas de problème d'interférence dans le cas de la RMN du carbone-13. Par contre, le rapport gyromagnétique de ce noyau ainsi que son abondance naturelle sont beaucoup plus faibles que pour le proton. Il est alors nécessaire d'accumuler beaucoup plus de scans pour avoir un rapport signal sur bruit suffisant. Afin de pallier cette limitation, du NM enrichi en carbone-13 a été utilisé. De plus, une faible quantité d'agent paramagnétique ( $\text{CuCl}_2$ ) a été ajoutée à l'échantillon pour diminuer le temps de relaxation (temps de retour à l'équilibre de l'aimantation  $\vec{M}$ ) qui est normalement élevé pour le carbone. Dans ces conditions, des spectres quantitatifs ont pu être obtenus par accumulation de 45000 scans avec un temps de latence de 4 secondes, ce qui a permis de quantifier les proportions de produits formés. Comme pour la RMN  $^1\text{H}$ , le DSS a été utilisé comme référence interne secondaire en solution aqueuse ( $\delta = 0,17$  ppm par rapport au TMS) et le signal du solvant pour les extractions ( $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 54,0$  ppm et  $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1,39$  ppm par rapport au TMS).

### II.4.3.3 RMN $^{14}\text{N}$

En RMN de l'azote, c'est généralement l'azote-15 qui est choisi. Le noyau possède en effet un spin 1/2 comme le proton mais il est en revanche très peu sensible ( $\gamma$  faible et abondance naturelle de 0,37 %). Compte tenu des conditions utilisées ici (solutions diluées), cela aurait nécessité l'acquisition d'un composé enrichi en  $^{15}\text{N}$  (très coûteux). L'azote-14, moins utilisé, a une abondance proche de 100 % mais un spin de 1. Pour les noyaux portant un nombre de spin supérieur à 1/2, les temps de relaxation sont très courts. Ceci est dû, pour ces noyaux, à l'existence d'une interaction forte entre le moment quadripolaire et le



## Chapitre II

---

gradient de champ électrique perçu par le noyau. Une conséquence néfaste de ce phénomène est l'élargissement considérable des raies sur le spectre RMN (car la largeur de raie est inversement proportionnelle au temps de relaxation). Cet élargissement reste cependant acceptable pour de petites molécules telles que celles rencontrées dans notre étude.

Lors de l'étude de noyaux résonant à basse fréquence comme l'azote, de nombreux artefacts dus à la sonde apparaissent sur le spectre RMN. Ils sont dus à la proximité entre l'impulsion d'excitation et la phase d'acquisition. Ces artefacts peuvent être supprimés en appliquant une procédure appelée écho de Hahn. Pour ce faire, une première impulsion de  $90^\circ$  est appliquée, ce qui permet d'amener  $\vec{M}_0$  dans le plan perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ . On laisse ensuite l'aimantation évoluer pendant  $50\ \mu\text{s}$  ce qui a pour effet de la défocaliser. Une seconde impulsion d'angle  $180^\circ$  permet cette fois de retourner l'aimantation et a pour effet de la refocaliser au bout d'un nouveau délai de  $50\ \mu\text{s}$ . Le signal de précession est ensuite collecté et analysé, donnant un spectre RMN exempt d'artefacts.

Le temps de relaxation court de l'azote-14 présente l'avantage de pouvoir accumuler les scans très rapidement ce qui a permis de réaliser un grand nombre d'accumulations (400000) pour diminuer le ratio signal sur bruit.

Dans ce cas, c'est le diazote naturellement dissous qui a servi de référence interne et dont le déplacement chimique  $\delta(\text{N}_2) = -70,2\ \text{ppm}$  a été déterminé antérieurement au laboratoire par rapport au TMS par la procédure de référencement universelle.

### II.4.3.4 Cartes à deux dimensions

En étudiant 2 gammes de fréquences de résonance à la fois, il est possible d'obtenir des spectres RMN ou « cartes » à 2 dimensions. La RMN 2D est un domaine très vaste dont l'explication détaillée dépasserait largement l'objet principal de ce manuscrit, c'est pourquoi elle ne sera que très brièvement présentée.

L'axe des abscisses et l'axe des ordonnées représentent tous deux une échelle de déplacements chimiques. Les pics observés sur la carte permettent de déterminer les couplages existant entre les signaux des deux spectres à une dimension. Ces couplages peuvent se faire à travers les liaisons chimiques (couplages scalaires) ou à travers l'espace (couplages dipolaires). Les cartes peuvent être homonucléaires (généralement  $^1\text{H} - ^1\text{H}$ ) ou hétéronucléaires ( $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  par exemple). Les pics observés sur la carte (uniquement hors-diagonaux pour les cartes homonucléaires) permettent de corréler des atomes liés directement ou éloignés de quelques liaisons chimiques.

Dans notre étude, la spectroscopie de corrélation totale (TOSCY) et la spectroscopie simple quantum hétéronucléaire (HSQC) ont été utilisées pour élucider les structures des produits de réduction observés.

## II.5 Caractérisation de surface

Pour caractériser les couches déposées lors des fonctionnalisations d'électrode (cf. chapitre IV), deux techniques d'analyse de surface ont été utilisées : la spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation et la spectroscopie photoélectronique X. Pour chacune d'entre elles, le principe de base sera présenté [34,151], suivi d'une description de l'appareil, et enfin une description de l'allure d'un spectre type. Ces caractérisations ont été réalisées au Laboratoire de Réactivité des Surfaces de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris.

### II.5.1 Spectroscopie infrarouge de réflexion-absorption par modulation de polarisation (PM-IRRAS)

#### II.5.1.1 Principe de base

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique incontournable d'analyse chimique de laboratoire. Le signal observé en IRTF correspond au couplage du champ électrique de la lumière IR avec le moment dipolaire des liaisons chimiques de la molécule analysée. Par conséquent, une liaison avec un moment dipolaire nul n'absorbe pas en IRTF (cas du dioxygène et du diazote par exemple). L'intensité d'absorption est gouvernée par l'amplitude du champ électrique du faisceau IR et l'angle entre ce faisceau et le moment dipolaire de la liaison moléculaire. Dans le cas d'une couche mince déposée sur un substrat, la spectroscopie IRTF atteint ses limites de sensibilité dues à la faible quantité de matière à analyser.

Pour pallier cette limitation, la spectroscopie IR de réflexion-absorption (IRRAS) utilise l'exaltation de la composante  $p$  du champ électrique normale à la surface lors de la réflexion à angle rasant d'un faisceau sur un miroir métallique. Cela signifie que l'intensité d'excitation de cette composante  $p$  de la lumière IR est très importante à proximité de la surface de réflexion. *A contrario*, la composante  $s$  de la lumière qui est parallèle au plan de réflexion n'est pas exaltée. Le principe de base de la PM-IRRAS est de mesurer simultanément la réflexion  $R_p$  due à la composante  $p$  et la réflexion  $R_s$  due à la composante  $s$  et de tracer le spectre différentiel normalisé correspondant à :

$$\frac{R_p - R_s}{R_p + R_s}$$

A une certaine distance de la surface, les molécules sont orientées aléatoirement et absorbent de façon similaire les deux composantes de la lumière polarisée, ne donnant aucun signal sur le spectre différentiel normalisé. De ce fait, la chambre de mesure peut être disposée à l'air libre sans perturbations dues à H<sub>2</sub>O ou au CO<sub>2</sub> par exemple. Par contre à proximité de la surface, l'exaltation de la composante p du champ électrique permet d'obtenir une différence significative entre R<sub>p</sub> et R<sub>s</sub>, donnant lieu à un signal d'absorption des molécules qui y sont présentes. L'exaltation de signal procure donc une meilleure sensibilité, permettant de caractériser des couches très fines déposées sur un miroir métallique.

### II.5.1.2 Appareillage

Le spectromètre PM-IRRAS utilisé dans cette étude est un spectromètre Nicolet équipé d'un photomodulateur ZnSe et d'un détecteur HgCdTe. Les dépôts analysés ont été effectués sur des lames de quartz de 11 mm de côté (Arrandee) recouvertes d'une couche d'or de 100 nm d'épaisseur.

Un schéma de principe d'un spectromètre PM-IRRAS est présenté en Figure II.16. Le chemin optique a été simplifié au maximum, dans la pratique un certain nombre de lentilles et de miroirs sont utilisés pour guider et focaliser le faisceau IR. Un spectromètre infrarouge double canal permet la génération du faisceau infrarouge (principe de l'interféromètre de Michelson). Le faisceau passe à travers un polariseur qui permet de polariser la lumière selon la composante p. Cette lumière polarisée passe ensuite à travers un modulateur photoélastique qui permet de modifier la polarisation de façon sinusoïdale à haute fréquence entre les composantes p et s. Le faisceau se réfléchit ensuite sur l'échantillon avec un angle rasant (75-80 °) puis atteint le détecteur.

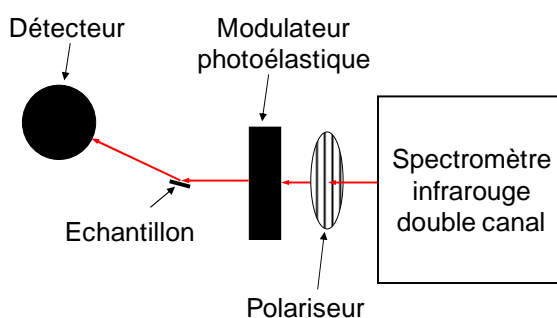


Figure II.16. Schéma de principe d'un spectromètre PM-IRRAS

### II.5.1.3 Séquence de mesure

Le spectromètre IR utilisé étant double canal et grâce à des filtres électroniques, il est possible de suivre simultanément les signaux de réflexion (R<sub>p</sub>+R<sub>s</sub>) et J<sub>2</sub>(Φ<sub>0</sub>). (R<sub>p</sub>-R<sub>s</sub>) avec

$J_2(\Phi_0)$  la fonction de Bessel qui traduit le fait que le modulateur photoélastique n'est pas aussi performant à toutes les longueurs d'onde du faisceau. Le signal caractéristique du PM-IRRAS (relation II-9) est donc obtenu en faisant le ratio des deux signaux acquis en simultané. On s'affranchit de la fonction de Bessel en la déterminant par l'analyse du substrat seul ou par simulation. Comme pour la RMN, une accumulation de scans permet d'augmenter le ratio signal sur bruit (128 scans en général dans notre étude).

### II.5.2 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

#### II.5.2.1 Principe de base

La spectroscopie photoélectronique X est une technique d'analyse de surface qui permet la détection de tous les éléments à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. Le principe de base est de mesurer l'énergie cinétique des électrons arrachés d'un matériau sous l'effet d'un rayonnement X. Cette énergie cinétique est directement liée à l'énergie de l'électron dans son orbitale d'origine et donc, il est possible de connaître l'environnement initial de l'électron qui est détecté et de remonter à la nature chimique de la surface analysée.

Sous l'effet d'un rayonnement, les photons peuvent interagir avec les électrons constituant la matière selon 3 modes : l'effet photoélectrique, l'effet Compton et l'annihilation par création d'une paire électron-positon. Dans le domaine du KeV qui est celui de l'XPS, c'est l'effet photoélectrique qui prédomine largement. Ce phénomène correspond à la disparition d'un photon cédant toute son énergie à un électron qui est alors éjecté de son orbitale atomique avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie initiale du photon  $h\nu$  et l'énergie de liaison  $E_L$  de l'électron dans son orbitale. Ainsi, les électrons de cœur aussi bien que les électrons de valence peuvent être détectés en XPS, à la condition que leur énergie de liaison soit inférieure à l'énergie des photons incidents. Connaissant l'énergie des photons (généralement monochromatique), la mesure de l'énergie cinétique des électrons détectés permet de déterminer leur énergie de liaison. Cette énergie de liaison dépend de l'atome autour duquel gravitait l'électron mais elle est également influencée par l'environnement immédiat de cet atome. Ainsi la XPS donne une information sur la composition élémentaire du matériau analysé mais aussi sur les liaisons pouvant exister entre les atomes. A titre d'exemple, l'énergie de liaison de l'orbitale 2s du carbone est différente de quelques eV si le carbone est un méthyl ou s'il porte un groupement alcool ou acide carboxylique.

### II.5.2.2 Appareillage

Le schéma de principe du spectromètre XPS utilisé dans cette étude est présenté en Figure II.17 (appareil de marque SPECS GmbH, analyseur hémisphérique Phoibos 100-5 Multiple Channel Detector). Une source de rayons X bombarde une cible en aluminium. Sous l'effet de cette sollicitation, l'aluminium émet des rayons X dont la raie principale  $K\alpha_{12}$  (1486,6 eV) est sélectionnée par un monochromateur et vient irradier l'échantillon. Les électrons de l'échantillon qui sont éjectés de leur orbitale sont envoyés dans un analyseur hémisphérique à 180 ° constitué de deux demi-sphères concentriques polarisées différemment. Le champ électrique normal à la surface des demi-sphères créé par la double polarisation disperse la trajectoire des électrons selon leur énergie cinétique. Un balayage de la polarisation des demi-sphères permet donc une sélection des électrons ayant la trajectoire requise pour atteindre le détecteur, les autres électrons sont évacués en heurtant l'une des deux demi-sphères. L'ensemble de l'appareil est placé sous ultravide ( $10^{-10}$  torrs) afin d'éviter la collision des électrons avec des molécules en phase gazeuse, ce qui modifierait leur énergie cinétique.

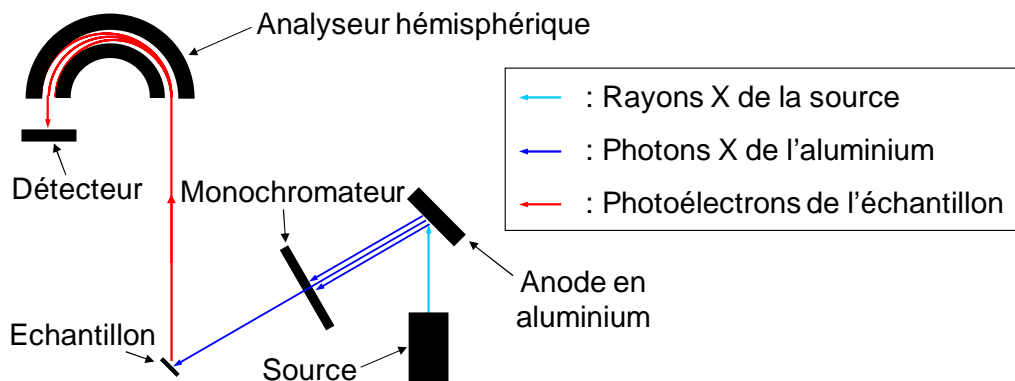


Figure II.17. Schéma de principe d'un spectromètre XPS

### II.5.2.3 Séquence de mesure

Le spectromètre XPS permet de tracer directement le nombre d'impacts d'électrons (unité arbitraire) en fonction de l'énergie de liaison des électrons (en eV). Généralement, un spectre de toute la gamme d'énergie est d'abord réalisé, permettant de repérer les zones comportant des signaux. Les zones d'intérêt sont ensuite analysées plus finement par accumulation de scans sur une gamme d'énergie réduite pour augmenter le ratio signal sur bruit. L'identification des signaux se fait par correspondance avec une banque de données et l'intégration de l'aire des pics donne des informations sur les proportions relatives de chaque signal.



---

# **Chapitre III**

## **Optimisation d'un système simple pour la détection électrochimique du nitrométhane et étude de son mécanisme de réduction**

Le premier objectif de ce chapitre est de définir les conditions expérimentales permettant d'obtenir les meilleures performances de détection électrochimique du nitrométhane (NM) avec du matériel disponible commercialement. Le milieu électrolytique, le matériau d'électrode de travail ainsi que les différentes techniques voltampérométriques sont testés. Une fois ces conditions définies, les performances en détection sont quantifiées, avec entre autres la détermination de la limite de détection. Enfin, le mécanisme de réduction du NM par électrochimie est étudié dans ces conditions optimisées. Le but de cette étude mécanistique est de vérifier que le signal de détection observé correspond bien à la réduction du NM en N-méthylhydroxylamine (NMHA) par l'échange de 4 électrons comme décrit dans la littérature [117].

### III.1 Optimisation des paramètres de détection

#### III.1.1 Milieu électrolytique

Nous avons choisi de travailler en milieu aqueux pour procéder à la détection électrochimique du NM pour plusieurs raisons :

- l'électrochimie en milieu aqueux est la plus étudiée et donc la mieux maîtrisée ;
- des développements antérieurs ont montré que les propriétés de la solution de nébulisation telle que la viscosité influaient beaucoup sur l'efficacité de formation du spray. La nébulisation ayant été précédemment optimisée en milieu aqueux pour la détection de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par colorimétrie, il est préférable de conserver ces mêmes conditions pour ne pas devoir réitérer une nouvelle phase d'optimisation pour la détection électrochimique du NM ;
- le NM est très soluble dans l'eau, à hauteur de 100 g/L à température ambiante. Ce milieu convient donc parfaitement pour la solubilisation du NM dans le dispositif Nébulex.

De l'eau ultrapure a été utilisée (résistivité égale à 18,2 M $\Omega$  à 25 °C) et un sel support y a été ajouté afin d'augmenter la conductivité ionique du milieu. Du chlorure de potassium, chlorure de sodium et nitrate de potassium ont été testés à différentes concentrations (entre 0,2 et 3 M). Aucune variation significative sur le voltampérogramme n'a été observée et le KCl à 1 M a été choisi arbitrairement.

Différentes solutions tamponnées ont été utilisées afin de déterminer le pH le plus adapté pour la détection du NM : le tampon succinate à pH 4, le tampon citrate à pH 5 et 6, le tampon phosphate à pH 7, 7,5, 8 et 11,5, et le tampon borate à pH 9 et 10. Tous ont été



## Chapitre III

préparés à une concentration de 0,1 M et le pH a été ajusté à  $\pm 0,05$  unité de la valeur désirée. Les tests de ces différents tampons ont été réalisés par DPV sur électrode à goutte statique de mercure permettant d'obtenir une très large fenêtre électrochimique en réduction, une répétabilité élevée et un faible courant résiduel. Les paramètres de la DPV sont un incrément de potentiel de 5 mV, une impulsion d'une durée de 40 ms et d'une amplitude de 50 mV et une vitesse de balayage de 5 mV/s. Pour chaque solution électrolytique tamponnée, un dégazage à l'argon a d'abord été réalisé pour éliminer l'oxygène dissous (dont les pics de réduction perturbent la mesure, cf. paragraphe III.2), puis différentes concentrations de NM ont été ajoutées. Le domaine de concentrations en NM étudié est de 0,25 à 3 mM. Dans tous les cas, un seul pic de réduction du NM a été observé sur la gamme de potentiel utilisée (de 0 à  $-1$  V). D'après les données de la littérature [152], ce pic correspond à la réduction du NM en NMHA par l'échange de 4 électrons. Cet aspect mécanistique a été traité et fait l'objet du paragraphe III.3. La variation du potentiel du pic de réduction du NM en fonction du pH est présentée en Figure III.1 et la variation du courant du pic en fonction du pH pour une concentration en NM de 1 mM est présentée en Figure III.2.

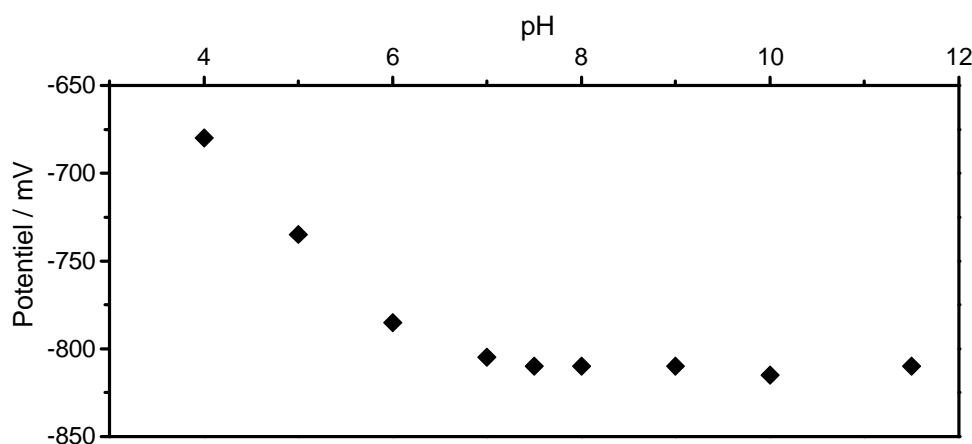


Figure III.1. Evolution du potentiel du pic de réduction du NM en fonction du pH. Mesure sur électrode de travail en mercure avec une concentration en NM de 1 mM.

De pH 4 à pH 6, le potentiel du pic de réduction du NM diminue vers des valeurs plus négatives avec une pente de 52,5 mV par unité de pH. Ceci indique que la première étape de réduction fait intervenir l'échange d'autant de protons que d'électrons, c'est-à-dire 1 proton et 1 électron dans ce cas (cf. relation II-4). Pour un pH supérieur ou égal à 7, le potentiel de pic est constant à  $-810 \pm 5$  mV ce qui signifie qu'il n'y a pas de proton échangé pendant la première étape de réduction dans ce domaine de pH. Ces données sont cohérentes avec celles de la bibliographie [117].

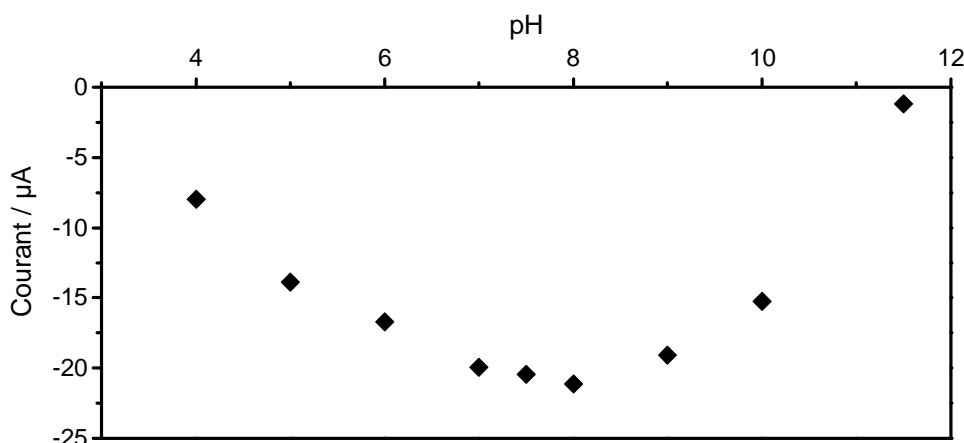


Figure III.2. Evolution du courant du pic de réduction du NM en fonction du pH. Mesure sur électrode de travail en mercure avec une concentration en NM de 1 mM.

Le tracé du courant du pic de réduction du NM en fonction du pH donne une courbe en forme de cloche inversée avec un maximum d'intensité (en valeur absolue) pour les solutions neutres à légèrement basiques. La diminution de courant pour les solutions basiques s'explique aisément par l'équilibre acidobasique qui existe entre le NM ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) et sa forme aci-ion ( $\text{CH}_2\text{NO}_2^-$ ) avec un  $\text{pK}_\text{A}$  de 10,2 à 25 °C [116]. En solution basique, l'équilibre est déplacé vers la forme  $\text{CH}_2\text{NO}_2^-$  qui n'est pas électroactive, diminuant ainsi la concentration en NM, ce qui provoque la diminution du courant de réduction. La diminution de courant pour les solutions acides n'a pas été observée par Prieto & *al.* [117] qui donnent un courant de diffusion du NM constant entre pH 1,6 et 8,2 alors que les conditions de milieu électrolytique et d'électrode de travail sont similaires.

Le tampon phosphate à pH 7,5 a été choisi pour le reste de l'étude car ce tampon est non toxique et que ce pH correspond à la zone où le courant de réduction du NM est le plus élevé. Il a été préféré au tampon phosphate à pH 8, qui présente pourtant un courant de réduction légèrement plus élevé, car le milieu est mieux tamponné à pH 7,5 qu'à pH 8, le  $\text{pK}_\text{A}$  du couple  $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$  étant situé à 7,2 à 25 °C.

### III.1.2 Matériaux d'électrodes de travail

Différents matériaux d'électrode de travail ont été testés dans le milieu électrolytique optimisé afin d'identifier celui qui présente la meilleure sensibilité pour la détection du NM. Le milieu a également été débarrassé de son oxygène dissous par barbotage d'argon et la DPV a été utilisée avec les mêmes paramètres que ceux décrits au paragraphe précédent. Le mercure, l'or, le carbone vitreux (GC), le platine, le nickel, le cuivre et l'acier inoxydable 316L (SS) ont tous été testés dans les mêmes conditions. Seuls l'or, le cuivre et le GC ont été prétraités électrochimiquement en plus du polissage selon les protocoles décrits au paragraphe II.3.3.3. Le courant mesuré a été exprimé en densité de courant afin de pouvoir

## Chapitre III

réellement comparer les matériaux entre eux. Le platine ne permet pas d'obtenir un signal de réduction du NM dû à sa faible fenêtre électrochimique en réduction, le mur de réduction des protons intervenant à un potentiel trop élevé. La Figure III.3 présente les résultats obtenus sur les six autres matériaux d'électrode testés. Les échelles de potentiel et de densité de courant étant similaires, il est possible de comparer directement les voltampérogrammes entre eux.

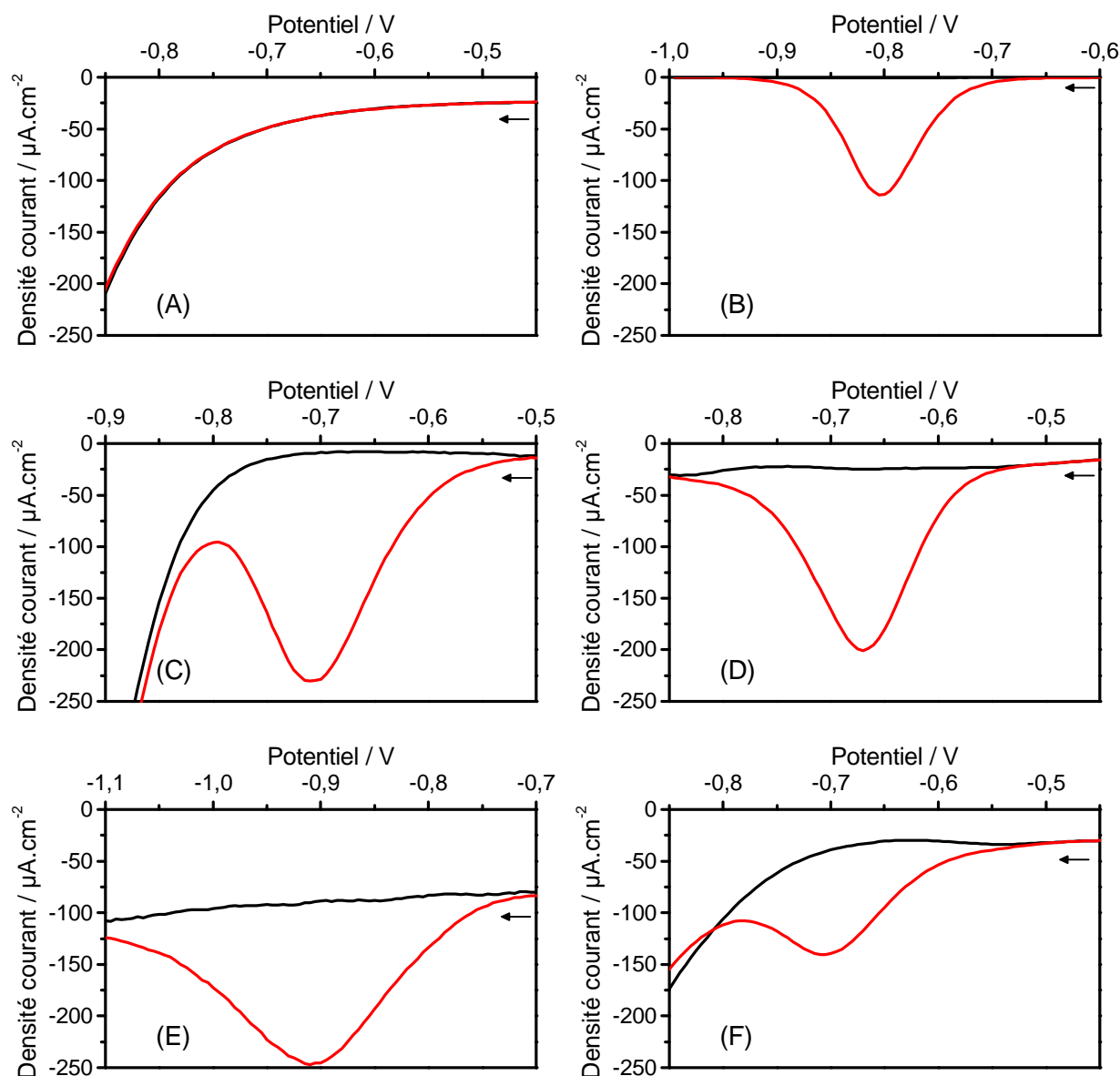


Figure III.3. Comparaison des performances de différents matériaux d'électrode de travail par DPV dans la solution électrolytique tamponnée à pH 7,5 sans NM (noire) et avec 250  $\mu\text{M}$  de NM (rouge) : acier inoxydable (A), mercure (B), or (C), cuivre (D), carbone vitreux (E) et nickel (F).

Un pic de réduction du NM est observé pour chacun des matériaux mis à part l'acier inoxydable qui ne présente aucun signal malgré une fenêtre électrochimique relativement étendue. Le mercure présente un pic de réduction du NM fin avec un courant résiduel très faible et un mur de réduction très éloigné du pic. Le pic du NM est beaucoup plus intense sur

## Chapitre III

---

or mais le mur de réduction est assez proche et le courant résiduel plus intense. Le cuivre présente un comportement intermédiaire entre l'or et le mercure à savoir un mur de réduction éloigné, un pic d'intensité moyenne mais un courant résiduel plus élevé. La fenêtre électrochimique sur GC est étendue mais le pic de réduction du NM est large et moyennement intense. De plus, le courant résiduel est très élevé et peu répétable d'une mesure à l'autre. Le nickel présente un pic de réduction du NM peu intense et mal défini, et le mur de réduction est proche du signal du NM.

Parmi ces matériaux, le mercure, le cuivre et l'or sont les meilleurs candidats. Cependant, le mercure n'est pas envisageable en raison de sa toxicité et du principe de renouvellement de gouttes, incompatible d'une mesure en continu dans le prototype Nébulex. Le cuivre présente un signal mieux défini que sur or malgré un courant résiduel plus important. Cependant, le cuivre est un matériau sensible à l'environnement, ces performances sont rapidement altérées lorsqu'il est oxydé. De plus, le signal de réduction de l'oxygène dissous est très proche de celui du NM, diminuant la définition du pic dans ces conditions comme il sera vu au paragraphe IV.2.2.

L'or est donc le meilleur matériau d'électrode de travail pour la détection du NM. C'est celui qui présente la plus forte intensité de réduction et le signal est suffisamment discernable du mur de réduction. Comme on le verra au paragraphe III.2, le signal de réduction de l'oxygène dissous ne se situe pas au même potentiel que celui du NM ce qui permet d'observer également le pic de réduction du NM en conditions aérées.

### III.1.3 Techniques voltampérométriques

Différentes techniques voltampérométriques ont été testées afin de définir la plus efficace pour la détection du NM. Les caractéristiques idéales sont un signal de réduction du NM intense, un courant résiduel faible, une répétabilité élevée entre deux mesures et une durée de mesure courte (donc une vitesse de balayage élevée). La LSV, la CV, la DPV et la SWV ont été testées avec l'électrode de travail en or dans la solution électrolytique tamponnée à pH 7,5 débarrassée de son oxygène dissous par barbotage d'argon. Les conditions de mesure sont identiques pour les quatre techniques à l'exception de la CV qui a été réalisée sans agitation de la solution électrolytique conformément au principe de la technique (cf. paragraphe II.3.2.2).

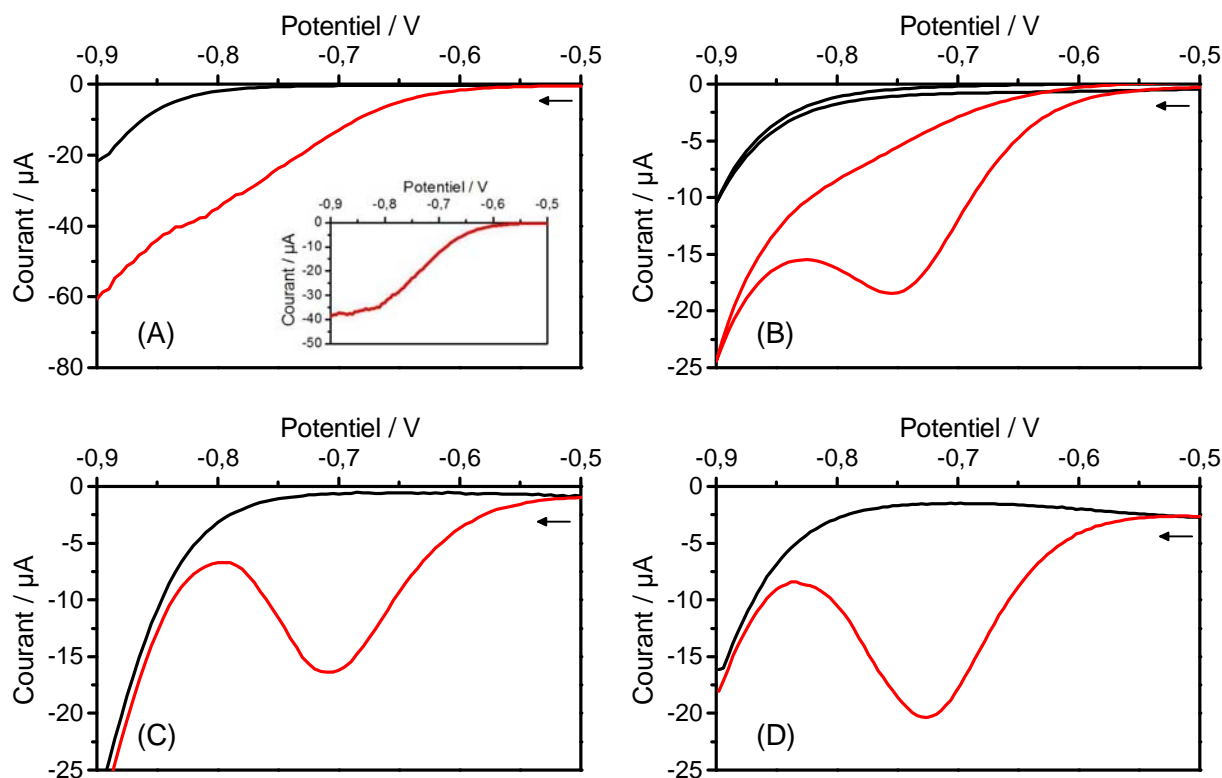


Figure III.4. Comparaison des performances des différentes techniques voltampérométriques sur électrode d'or dans la solution électrolytique tamponnée à pH 7,5 sans NM (noire) et avec 250  $\mu\text{M}$  de NM (rouge) : LSV (A), CV (B), DPV (C) et SWV (D). Les paramètres utilisés pour chaque technique sont détaillés dans le paragraphe suivant.

La Figure III.4 présente les résultats obtenus pour chaque technique. La LSV a été obtenue avec une vitesse de balayage de 5 mV/s et un incrément de potentiel de 5 mV. Elle ne permet pas d'obtenir un plateau de courant de diffusion car le signal de réduction est trop proche du mur de réduction. Ce plateau peut cependant être observé en faisant une soustraction du voltampérogramme obtenu en absence de NM (encart sur la Figure III.4 (A)). Cette faible définition du signal ainsi que la faible vitesse de balayage jouent en défaveur de cette technique, malgré le fait que le courant soit très intense. La CV a été obtenue avec une vitesse de balayage de 80 mV/s et un incrément de potentiel de 5 mV. Le pic de réduction du NM obtenu est assez intense mais est mal défini à cause de la proximité du mur de réduction. Un fonctionnement en solution non agitée n'est pas envisageable pour la détection avec le prototype Nébulex, l'apport de matière à l'électrode devant être continu. La DPV a été obtenue avec les paramètres décrits au paragraphe III.1.1 : un incrément de potentiel de 5 mV, une impulsion d'une durée de 40 ms et d'une amplitude de 50 mV et une vitesse de balayage de 5 mV/s. Le pic de réduction du NM obtenu est relativement intense et bien défini par rapport au mur de réduction, avec un courant résiduel assez faible. Le seul inconvénient de cette technique est la faible vitesse de balayage. La SWV a été obtenue avec un incrément de potentiel de 4 mV, une amplitude d'impulsion de 30 mV et une fréquence de 20 Hz (ce qui équivaut à une vitesse de balayage de 80 mV/s). Le pic de

## Chapitre III

réduction du NM obtenu est aussi bien défini qu'avec la DPV en ayant une vitesse de balayage similaire à la CV. De plus, le signal est plus intense avec cette technique qu'avec les deux autres (20,4  $\mu\text{A}$  pour la SWV contre 16,5  $\mu\text{A}$  pour la DPV et 18,5  $\mu\text{A}$  pour la CV), mais avec un courant résiduel légèrement plus intense (1,6  $\mu\text{A}$  pour la SWV contre 0,6  $\mu\text{A}$  pour la DPV et 1,1  $\mu\text{A}$  pour la CV).

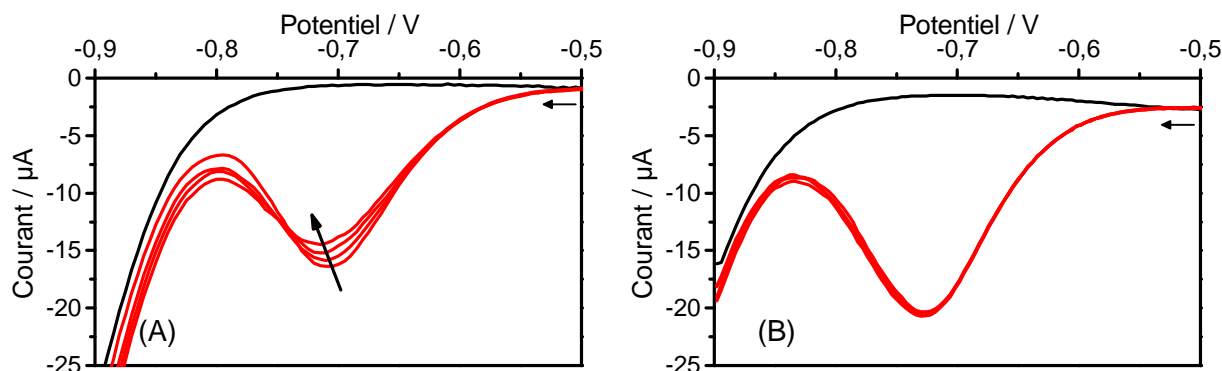


Figure III.5. Comparaison de la répétabilité entre plusieurs mesures successives sur électrode d'or dans la solution électrolytique tamponnée à pH 7,5 contenant 250  $\mu\text{M}$  de NM par DPV (A) et SWV (B).

Un autre avantage de la SWV comparée à la DPV est la meilleure répétabilité entre plusieurs mesures successives (cf. Figure III.5). Dans le cas de la DPV, le pic est moins intense, plus large et se décale vers des potentiels plus négatifs au fil des mesures, alors qu'il reste identique pour la SWV. Ceci s'explique par le fait que la SWV a une durée de mesure plus courte (5 s contre 80 s pour la DPV), la surface de l'électrode de travail est moins sollicitée et donc elle reste active plus longtemps. C'est donc la SWV qui est la plus performante et qui a été retenue pour les tests de détection du NM.

### III.2 Performances obtenues

Suite à l'analyse précédente, les performances de détection du NM ont été quantifiées en mettant en œuvre les conditions optimisées suivantes :

- un milieu aqueux avec KCl 1 M comme sel support et un tampon phosphate à pH 7,5 ;
- une électrode de travail en or activée électrochimiquement ;
- une mesure par SWV avec un incrément de potentiel de 4 mV, une amplitude d'impulsion de 30 mV et une fréquence de 20 Hz.

La répétabilité de la mesure à blanc a été évaluée en réalisant dix mesures sans NM. On détermine ainsi un voltampérogramme avec la moyenne du courant pour chaque valeur de potentiel. On définit la zone de bruit comme étant ce voltampérogramme plus ou moins 3 fois l'écart type moyen calculé sur la gamme de potentiel de -625 à -825 mV. Ainsi, la limite

## Chapitre III

de détection (LD) est atteinte lorsque le courant dépasse la valeur calculée pour la zone de bruit. Une fois les mesures à blanc effectuées, de petites quantités de NM sont introduites dans la solution et trois mesures sont réalisées pour chaque concentration en NM. Les performances déterminées en absence et en présence d'oxygène dissous dans la solution électrolytique sont présentées en Figure III.6.

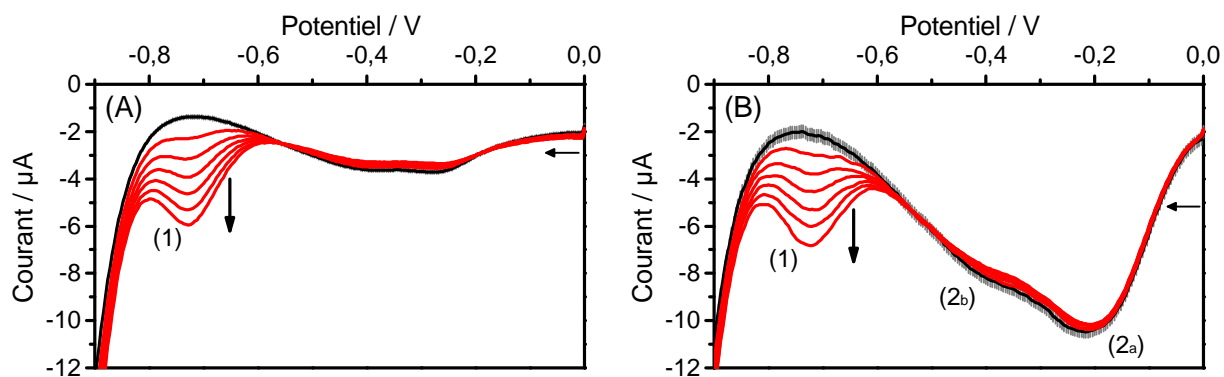


Figure III.6. Détermination des performances de détection par ajouts de 10 à 60  $\mu\text{M}$  de NM en absence (A) et en présence (B) d'oxygène dissous dans la solution électrolytique tamponnée à pH 7,5. Mesure sur électrode d'or par SWV avec les paramètres décrits au paragraphe III.1.3.

En l'absence d'oxygène dissous dans la solution électrolytique, les mesures à blanc sont très répétables avec une zone de bruit de  $\pm 80$  nA. Le pic du NM (noté (1)) est observé à un potentiel de  $-725$  mV et son intensité est proportionnelle à la concentration en NM avec une sensibilité de  $75,5$  nA/ $\mu\text{M}$  entre 10 et  $60$   $\mu\text{M}$  de NM et un coefficient de corrélation  $R^2$  de 0,996. La LD est donc estimée par calcul à  $1,1$   $\mu\text{M}$  de NM.

En présence d'oxygène dissous, les deux pics de réduction de  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$  noté (2<sub>a</sub>) puis en  $\text{H}_2\text{O}$  noté (2<sub>b</sub>) apparaissent respectivement à  $-220$  et  $-450$  mV. Ces pics sont relativement éloignés de celui du NM (1), qui est toujours observé à  $-725$  mV, mais ils induisent une moins bonne répétabilité des mesures à blanc et conduisent à une zone de bruit de  $\pm 250$  nA. Comme la sensibilité au NM est équivalente ( $77,6$  nA/ $\mu\text{M}$  avec  $R^2 = 0,999$ ), la LD est dégradée d'un facteur 3 et est donc estimée à  $3,3$   $\mu\text{M}$  de NM dans ces conditions.

La LD obtenue en l'absence d'oxygène dissous est relativement élevée comparée à celles décrites dans les articles qui traitent de détection électrochimique du NM [68,130-132] (dont la meilleure valeur est  $0,6$  nM de NM, cf. paragraphes I.4.2.2). Cependant, ces auteurs ont utilisé des électrodes de travail avec des fonctionnalisations complexes comparées à notre système simple, robuste, commercialement disponible et peu onéreux.

La présence de l'oxygène dissous est une contrainte qui nous est imposée par le principe de fonctionnement du dispositif Nébulex. Aucune publication dans la littérature ne faisant mention de détection électrochimique du NM en présence d'oxygène dissous, la LD

de 3,3  $\mu\text{M}$  obtenue dans ces conditions n'a pas de comparatif. Même si elles n'ont pas été testées (ou du moins les résultats n'ont pas été communiqués), il est fort probable que les performances des fonctionnalisations citées précédemment soient très dégradées en présence d'oxygène. En effet, le matériau sensible utilisé est une porphyrine de fer (de type hémoglobine) qui a également une bonne affinité avec l'oxygène [133]. De plus, la détection se fait par chronoampérométrie au potentiel du couple  $\text{Fe(III)} / \text{Fe(II)}$  qui est relativement élevé ( $-350 \text{ mV}$ ). Le courant dû à la réduction de l'oxygène augmenterait donc considérablement le courant résiduel et dégraderait la valeur de la LD pour le NM.

### III.3 Etude du mécanisme de réduction

Le mécanisme de réduction du NM (rappelé en Figure III.7) ainsi que les différentes données expérimentales ont été présentés dans le premier chapitre de ce manuscrit au paragraphe I.4.2.1 [115-118,120,123-129]. D'après les auteurs, le NM est réduit avec 1 électron en radical anion  $[\text{CH}_3\text{NO}_2]^{\bullet-}$  qui se réarrange en  $^{\bullet}\text{CH}_2\text{N}(\text{OH})\text{O}^-$  pour s'adsorber à la surface de l'électrode de travail. Cette espèce subit ensuite une transformation chimique qui correspond à la perte de  $\text{HO}^-$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  suivant le pH par la rupture d'une liaison N–O. Le nitrosométhane ainsi formé se réduit avec l'échange de 3 électrons et 3 protons pour enfin former la N-méthylhydroxylamine (NMHA).

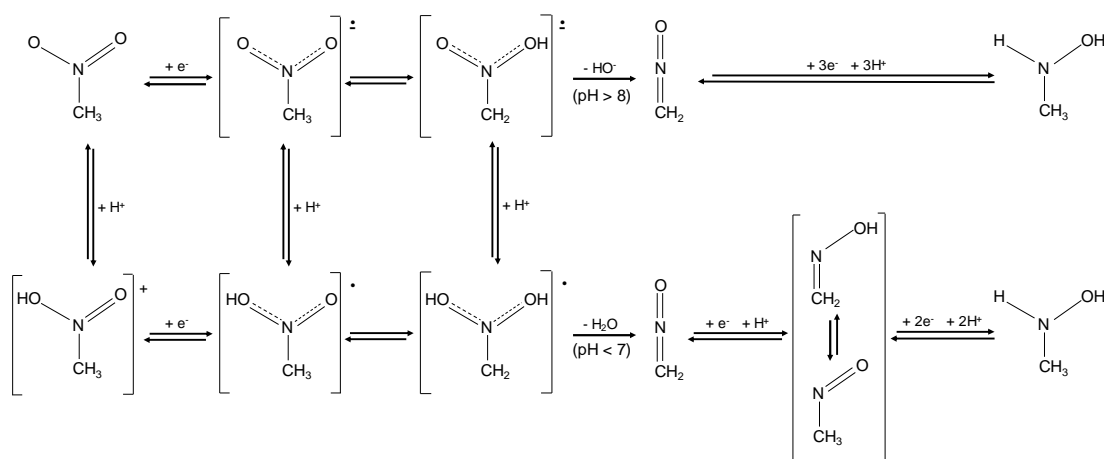


Figure III.7. Schéma de réduction du NM en milieu aqueux d'après [117].

L'objectif de ce paragraphe est de vérifier que ce mécanisme s'applique dans nos conditions optimisées à la fois en termes de milieu électrolytique et de matériau d'électrode de travail. Les intermédiaires radicalaires et le nitrosométhane ayant des temps de vie relativement courts (donc difficilement observables), il a été principalement vérifié que le courant de réduction observé lors des expériences de détection correspond à la réaction totale  $\text{NM} \rightarrow \text{NMHA}$  par l'échange de 4 électrons. L'effet du pH ainsi que la réversibilité du système ont également été étudiés.



## III.3.1 Etude mécanistique par voltampérométrie

Il a été vu au paragraphe III.1.1 que le potentiel de réduction du NM variait avec le pH, ce qui est cohérent avec le mécanisme décrit en Figure III.7. En effet, pour les  $\text{pH} \leq 7$ , les espèces protonnées et non-protonnées du NM et des intermédiaires radicalaires coexistent. Cela donne une variation du potentiel de réduction en fonction du pH avec une dépendance linéaire de pente  $\approx 60 \text{ mV}$  par unité de pH qui correspond bien à 1 proton impliqué dans la réaction. A  $\text{pH} \geq 7$ , c'est l'espèce non-protonnée qui prédomine tout le long de la réaction, ce qui implique que le potentiel de réduction n'est plus influencé par le pH, d'où le potentiel stable observé en Figure III.1 pour ces valeurs de pH.

L'absence de signal retour lors du test de la voltampérométrie cyclique comme technique pour la détection du NM (cf. Figure III.4 (B)) confirme la présence d'au moins une étape irréversible dans le mécanisme de réduction. L'étape chimique correspondant à la perte de  $\text{HO}^-$  (ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) est irréversible et est donc la principale raison de l'absence d'un pic retour. Cependant, le pic de réduction du NM est décalé vers des potentiels plus négatifs lorsque la vitesse de balayage augmente (cf. Figure III.8). Ceci indique qu'en plus de l'étape chimique, la première étape de réduction n'est pas idéalement réversible, ce qui est cohérent avec les constantes de vitesse trouvées dans la bibliographie pour cette première étape ( $10^{-2}$  à  $10^{-3} \text{ cm/s}$  dans cette gamme de pH [117]).

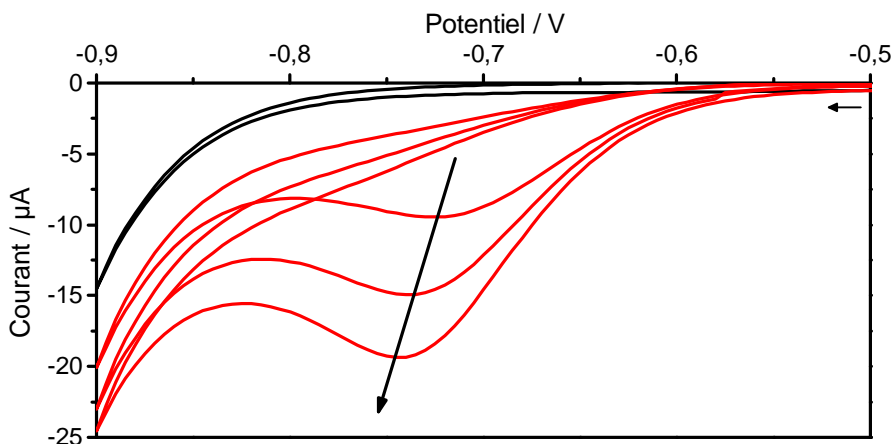


Figure III.8. Réduction du NM par CV avec des vitesses de balayage de 20, 50 et 80 mV/s. Mesures avec une électrode de travail en or avec une concentration en NM de 250  $\mu\text{M}$ .

Lors de la mesure par CV de la réduction du NM, un pic d'oxydation peu intense est tout de même observé vers +0,1 V sur le balayage retour (cf. Figure III.9). Ce pic pourrait correspondre à la réoxydation de la NMHA en nitrosométhane  $\text{CH}_3\text{N}=\text{O}$ , réaction qui a lieu dans cette gamme de potentiel dans le cas des nitroaromatiques [108]. Une mesure par CV avec de la NMHA (disponible commercialement) a également présenté un pic d'oxydation au même potentiel. Il est donc fort probable que le produit formé par réduction du NM soit la NMHA. Cependant, dans le cas des nitroaromatiques, le couple nitroso / hydroxylamine est

## Chapitre III

réversible [153,154] alors qu'il ne l'est pas dans notre cas. Il sera montré au paragraphe III.3.2 que le nitrosométhane formé lors de l'oxydation de la NMHA n'est pas stable en solution, ce qui explique la non-réversibilité du pic d'oxydation observé vers +0,1 V.

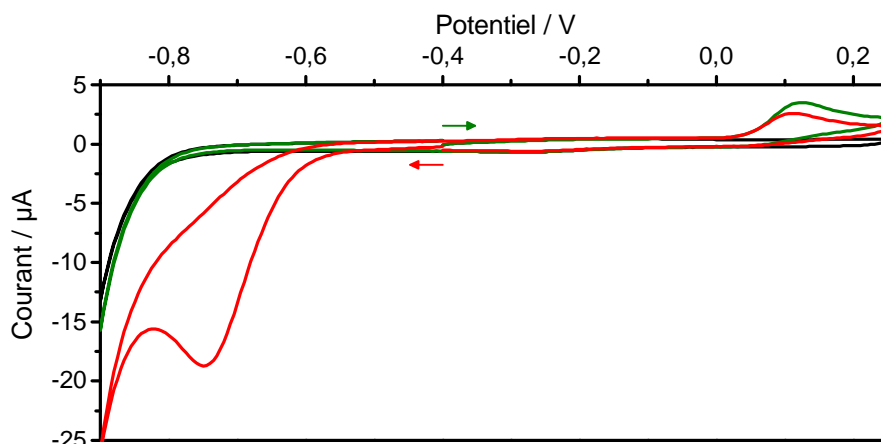


Figure III.9. Voltampérométries cycliques du NM (rouge) et de la NMHA (verte) à 80 mV/s entre -0,9 et 0,25 V avec un potentiel de départ de -0,4 V. Les flèches indiquent le sens du balayage de potentiel pour le NM et pour la NMHA.

Le produit de réduction étant très probablement la NMHA, il reste à vérifier que le nombre d'électrons échangés est bien de 4. La publication sur laquelle s'appuie la plupart des auteurs qui ont travaillé sur le mécanisme de réduction du NM est celle de Petru [152]. Celui-ci a comparé la hauteur de la vague de réduction de nitroparaffines (dont le NM) à celle de l'acide maléique  $\text{HOOC-CH=CH-COOH}$  qui a un coefficient de diffusion similaire et qui est connu pour se réduire avec l'échange de 2 électrons. La vague de réduction du NM présentant un courant 2 fois plus intense à même concentration, il en a conclu que le NM se réduit avec l'échange de 4 électrons.

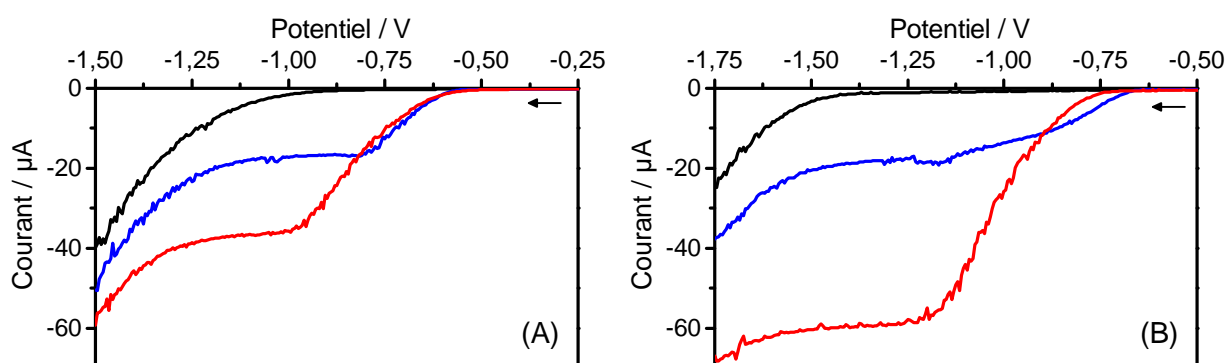


Figure III.10 Comparaison de la vague de réduction du NM (rouge) à celle de l'acide maléique (bleue) tous deux à 2 mM en milieu acide nitrique pH 1,8 (A) et en milieu tampon phosphate à pH 7,5 (B).

Cette expérience a été reproduite au laboratoire dans les mêmes conditions à savoir une mesure par LSV avec une électrode de travail à goutte de mercure dans un milieu acide nitrique à pH 1,8. Une vague de réduction 2 fois plus intense pour le NM a également été obtenue par rapport à celle de l'acide maléique (cf. Figure III.10 (A)). Cependant, comme il a

été vu au paragraphe III.1.1, l'intensité du courant de réduction du NM varie avec le pH. En utilisant le milieu optimisé qui a été défini précédemment (tampon phosphate à pH 7,5), la vague de réduction du NM est plus intense alors que celle de l'acide maléique reste sensiblement similaire (cf. Figure III.10 (B)). Le rapport entre les deux courants de diffusion n'est plus égal à 2 mais plutôt à 3 en milieu neutre, ce qui laisserait penser que le NM se réduit par l'échange de 6 électrons.

Une possibilité pour un tel nombre d'électrons échangé serait que la NMHA soit à son tour réduite en méthylamine par deux électrons supplémentaires, permettant d'arriver à un total de 6 électrons. Cette étape de réduction supplémentaire assez commune pour les nitroaromatiques [65] a également déjà été observée pour le NM, mais à des potentiels beaucoup plus négatifs et sous la forme d'une vague supplémentaire [133] (vers  $-1,4$  V avec une électrode en GC modifiée par de la myoglobine).

Il apparaît donc nécessaire d'approfondir cette étude mécanistique dans ces conditions afin d'élucider le nombre d'électrons échangés et de déterminer le ou les produits formés lors de la réduction du NM. Pour ce faire, des caractérisations par résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été réalisées sur des solutions de NM électrolysées et le nombre d'électrons échangés a été déterminé par intégration du courant lors de l'électrolyse.

### III.3.2 Caractérisation des produits formés après électrolyse

L'eau étant le solvant de la réaction, son signal est très important par rapport aux signaux des espèces d'intérêt comme le NM et ses produits de réduction. Pour pallier cette contrainte, une procédure particulière de pré-saturation a été utilisée pour diminuer la réponse des protons de l'eau et donc améliorer le signal des autres produits (cf. paragraphe II.4.3.1).

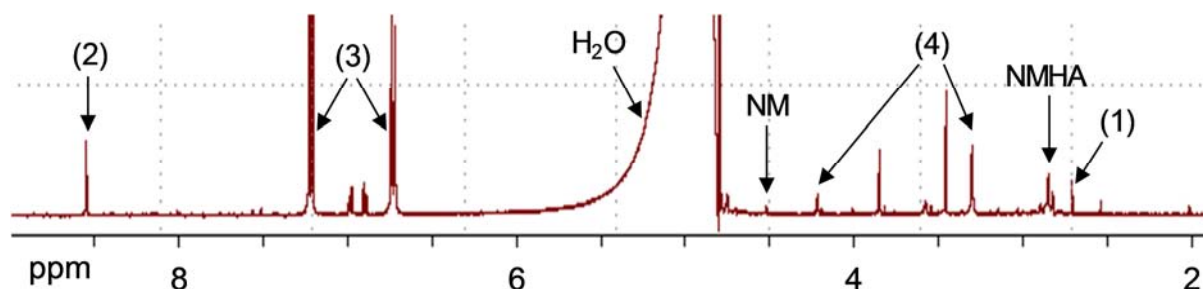


Figure III.11. Spectre RMN  $^1\text{H}$  pré-saturé d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM après électrolyse quasi-totale sur électrode d'or.

La Figure III.11 présente un spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM et ayant subi une électrolyse quasi-totale avec un potentiel appliqué de  $-0,8$  V. L'électrolyse a été réalisée pendant 48 h avec une WE en or ( $\varnothing = 3$

## Chapitre III

mm), une CE en platine et une RE Ag/AgCl KCl 3 M dans une cellule à un seul compartiment.

Le signal large entre 4,75 et 5,5 ppm correspond à la réponse résiduelle des protons de l'eau qui n'a pas été totalement éliminée par la procédure de pré-saturation. Le taux d'avancement de la réaction est presque total étant donné que le signal du NM (à 4,51 ppm) a quasiment disparu. La réponse RMN<sup>1</sup>H de la NMHA est un singulet à 2,75 ppm qui a été déterminé en caractérisant une solution préparée à partir de NMHA commerciale. Or, seul un signal multiplet de faible intensité est présent dans cette zone de déplacements chimiques sur le spectre présenté en Figure III.11. Il apparaît donc que la NMHA n'est pas le produit majoritaire de réduction. La méthylamine n'est pas non plus présente en quantité suffisante pour considérer l'étape de réduction supplémentaire (signal à 2,61 ppm noté (1), déterminé de la même manière que la NMHA). Par contre, plusieurs autres pics RMN plus intenses peuvent être observés :

- un singulet à 8,45 ppm noté (2) qui pourrait correspondre au proton d'un groupement aldéhyde ou acide carboxylique ;
- un doublet de doublets entre 6,75 et 7,20 ppm noté (3) qui pourrait correspondre à des protons portés par des carbones hybridés  $sp^2$ , aromatiques ou aliphatiques ;
- un second doublet de doublets moins intense et plus rapproché entre 6,80 et 7,00 ppm (non-indexé) avec la même correspondance que le précédent ;
- plusieurs singulets à 4,12 et 3,21 ppm (notés (4)) et à 3,77 et 3,37 ppm (non-indexés) pouvant correspondre à des protons portés par des carbones aliphatiques hybridés  $sp^3$  plus ou moins déblindés par la proximité de groupements attracteurs.

Il faut noter que les protons labiles comme ceux des groupements alcools ou amines ne peuvent être observés car ils s'échangent rapidement avec l'eau. Il est assez peu probable que la réduction du NM donne un produit aromatique comme pourraient le suggérer les signaux RMN entre 6,75 et 7,20 ppm. Ils sont donc plutôt attribués à des carbones  $sp^2$  portant des groupements électro-attracteurs.

Pour déterminer l'ordre d'apparition des différents produits et aider à leur attribution, un suivi cinétique de la réaction a été réalisé en analysant par RMN plusieurs prélèvements de solution électrolytique correspondant à différents temps d'électrolyse. Les spectres RMN<sup>1</sup>H sont présentés en Figure III.12 (même configuration que celle décrite précédemment). Il faut noter que le signal résiduel de l'eau (entre 4,75 et 5,25 ppm) n'est pas présenté en pleine échelle d'intensité sur les spectres. Celui du NM (4,51 ppm) est également tronqué sur tous les spectres à l'exception de celui correspondant à 24 heures d'électrolyse.

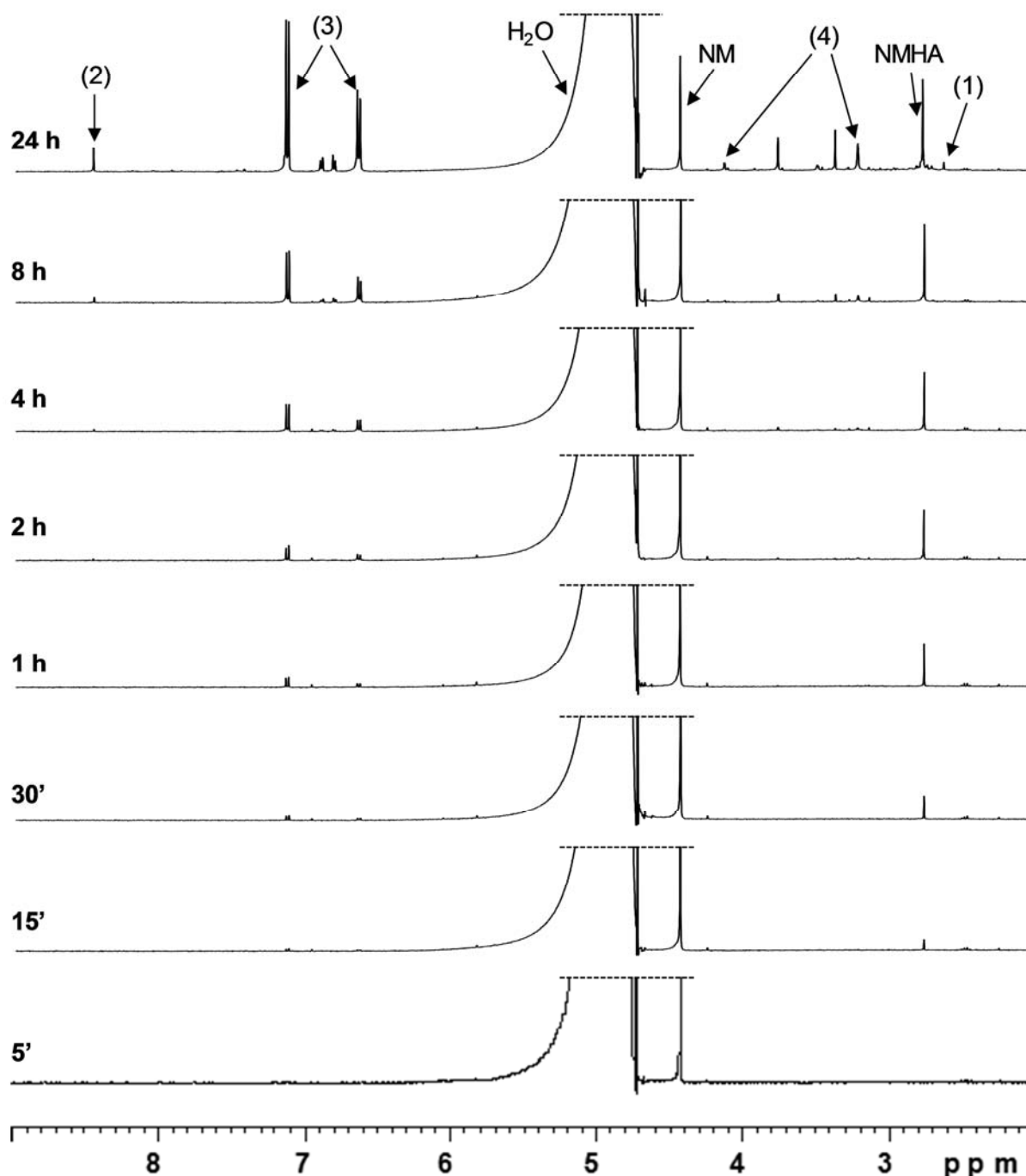


Figure III.12. Spectres RMN1H pré-saturés à différents temps d'électrolyse d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM sur électrode d'or de diamètre 3 mm.

Cette expérience permet de mettre en évidence la formation de la NMHA (signal à 2,75 ppm) ainsi que les produits notés (3) apparaissant à 6,75 et 7,20 ppm dès 15 minutes d'électrolyse. Les proportions relatives de ces deux produits restent stables jusqu'à 4 heures d'électrolyse, après quoi seuls les signaux (3) continuent de croître. La NMHA n'est plus formée après 4 heures d'électrolyse ou du moins elle est consommée au fur et à mesure de sa formation jusqu'à disparaître totalement à des temps très longs (cf. Figure III.11). Les autres produits signant à 8,45 ppm noté (2) et entre 3,21 et 4,12 ppm notés (4) apparaissent seulement après 8 heures d'électrolyse. Il apparaît donc que la NMHA est bien formée lors

## Chapitre III

---

de la réduction du NM mais qu'elle subit une réaction qui la consomme, c'est pourquoi elle est peu visible sur le spectre RMN après une électrolyse totale.

Une électrolyse du NM a été réalisée dans les mêmes conditions mais en plaçant la CE dans un compartiment séparé et relié au reste de la cellule par une jonction liquide. Dans cette configuration, seule la NMHA est détectée sur les spectres RMN jusqu'à 24 heures d'électrolyse. Après 48 heures d'électrolyse, les autres produits apparaissent à leur tour mais dans des proportions très faibles comparées à la NMHA (spectre RMN  $^1\text{H}$  présenté en Annexe 3, Figure A3.1), certainement par diffusion à travers la jonction. Ainsi comme attendu, la NMHA est bien formée lors de la réduction du NM mais les analyses RMN montrent que ce composé subit une dégradation au cours de l'électrolyse qui prend place à la CE.

Afin d'identifier les autres produits de réaction qui sont générés dans les conditions utilisées pour la détection (c'est-à-dire sans séparation de la CE du reste de la cellule), des caractérisations par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$  et à 2 dimensions  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  et  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  ont été menées (spectres présentés en Annexe 3, Figure A3.2 à Figure A3.5). Le Tableau III.1 regroupe l'ensemble des déplacements chimiques déterminés expérimentalement pour chacune des molécules identifiées dans le milieu électrolytique.

Lorsque cela était possible, les attributions ont été réalisées par comparaison avec le spectre d'une solution du produit pur. Cela concerne uniquement les composés disponibles commercialement (NM, NMHA, méthylamine et acide formique). Les autres produits ont été identifiés par comparaison avec des spectres de la littérature [155,156], ou simulés avec le logiciel ACD® (ACD lab). Il n'est pas possible de comparer précisément les intégrations des pics en solution aqueuse à cause de la technique de pré-saturation qui modifie l'intensité des signaux à proximité du signal RMN  $^1\text{H}$  de l'eau. C'est pourquoi des extractions liquide-liquide de solutions électrolysées ont été effectuées afin de réaliser des spectres RMN  $^1\text{H}$  sensibles sans la méthode de pré-saturation. Ainsi, les 2 doublets notés (3) sont observés après extraction dans l'acétonitrile deutéré et sont identiques en intégration, preuve que ces signaux proviennent de la même molécule. De même, les singulets notés (4) intègrent pour le même nombre de protons après extraction par du dichlorométhane deutéré.

Les signaux du spectre RMN  $^1\text{H}$  présenté en Figure III.11 qui n'ont pas été attribués résultent probablement de formes secondaires de produits déjà identifiés. Par exemple, l'azoxyméthane peut exister sous la forme *cis* ou la forme *trans*, ou encore posséder de zéro à deux liaisons datives avec un oxygène. De même, le formaldoxime et la méthylamine sont des bases faibles qui peuvent également exister sous leur forme protonée.

## Chapitre III

Tableau III.1. Déplacement chimique  $\delta$  (en ppm), constante de couplage  $J$  (en Hz), nombre d'hydrogènes  $nH$  ou carbones  $nC$  par signal et largeur de raie à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  (en Hz) pour le NM et chaque produit identifié dans sa réduction électrochimique. Les mesures ont été réalisées directement dans la solution électrolytique.

Nom Formule chimique	N°pic	$\delta(^1H)$ ; $J$ [nH]	$\delta(^{13}C)$ [nC]	$\delta(^{14}N)$ ; $\Delta\nu_{1/2}$
Nitrométhane $CH_3-NO_2$	NM	4,51 ppm	65,6 ppm	+1,7 ppm
N-méthylhydroxylamine $CH_3-NHOH$	NMHA	2,75 ppm	42,4 ppm	-290,9 ppm ; 620 Hz
Méthylamine $CH_3-NH_2$	(1)	2,61 ppm	27,8 ppm	-359,1 ppm ; 7,3 Hz
Acide formique $HCOOH$	(2)	8,45 ppm	173,8 ppm	–
Formaldoxime $CH_2=N-OH$	(3)	6,63 ppm ; 8 Hz [1H] 7,12 ppm ; 8 Hz [1H]	143,6 ppm	-4,11 ppm ; 3,8 Hz
Azoxyméthane $CH_3-N=N^+(O^-)-CH_3$	(4)	3,21 ppm [3H] 4,12 ppm [3H]	59,3 ppm [1C] 42,1 ppm [1C]	-48,1 ppm ; 63 Hz -100,1 ppm ; 68 Hz

L'oxydation électrochimique de la NMHA a déjà été étudiée sur électrode de mercure et conduit à des produits de réaction très similaires [157]. Les auteurs ont envisagé un mécanisme qui implique que la NMHA soit d'abord oxydée en nitrosométhane  $CH_3NO$  par l'échange de 2 électrons. Le nitrosométhane formé n'étant pas stable, soit il se réarrange en formaldoxime par tautométrie, soit il condense avec la NMHA pour former l'azoxyméthane. L'acide formique quant à lui provient de la dégradation du formaldoxime qui s'accompagne d'un dégagement d'oxyde d'azote. Un prélèvement de la phase gazeuse en partie haute de la cellule électrochimique après électrolyse a été exposé à un détecteur de  $NO_x$  (Pac III, Dräger), lequel s'est immédiatement mis en alarme (seuil de détection : 1 ppm<sub>v</sub>), confirmant la présence d'un oxyde d'azote. De plus, les spectres RMN<sup>14</sup>N de solutions électrolysées présentent un pic large vers -15 ppm qui correspond vraisemblablement à  $N_2O_4$ .

### III.3.3 Détermination du nombre d'électrons échangés

L'utilisation de la méthode décrite par Petru dans ses conditions d'analyse a permis de trouver un nombre de 4 électrons échangés par comparaison du courant de diffusion de la réduction du NM à celui de la réduction de l'acide maléique (cf. paragraphe III.3.1). Cependant, en utilisant le milieu tamponné à pH 7,5, le nombre d'électrons déterminé par cette méthode est de 6, ce qui paraît suggérer la formation de méthylamine. Or ce composé est présent en très faible quantité d'après les spectres RMN, contrairement à la NMHA qui est le produit majoritaire (en protégeant la CE), ce qui implique l'échange de seulement 4 électrons. L'intégration du courant lors des expériences de coulométrie et l'utilisation de la loi de Faraday (relation II-5) devraient permettre de confirmer ce chiffre et ainsi de conforter les résultats des caractérisations RMN.

En utilisant une électrode d'or classique (diamètre 3 mm soit  $\approx 7 \text{ mm}^2$ ) et 25 mL de solution électrolytique dans la cellule, l'électrolyse atteint  $\approx 96 \%$  d'avancement après 48 heures. Même si la cellule est la plus hermétique possible, une part du NM s'en échappe et une quantité non négligeable d'oxygène y pénètre et participe au courant de réduction. De plus, le courant résiduel prend une part d'autant plus importante dans l'intégration du courant que le temps est long. Afin de procéder à l'électrolyse totale du NM le plus rapidement possible, une feuille d'or a été utilisée comme électrode de travail ( $\approx 2 \text{ cm}^2$  de surface active). La durée d'électrolyse a effectivement pu être raccourcie à quelques heures (cf. Figure III.13).

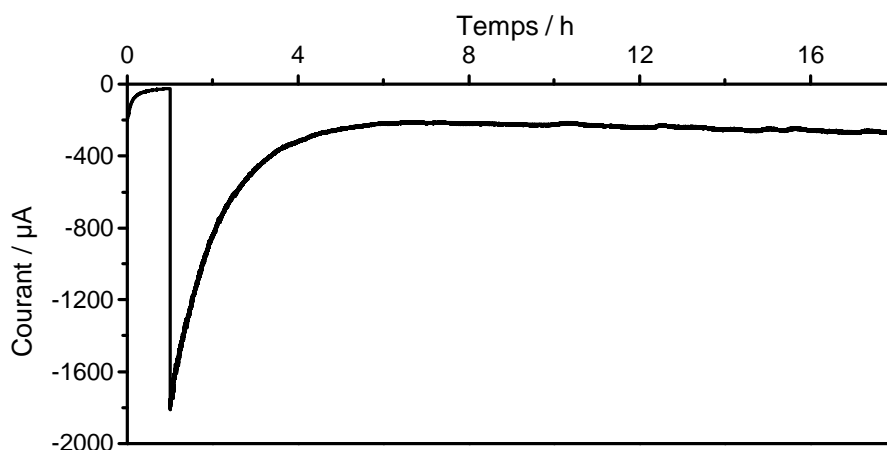


Figure III.13. Electrolyse d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 1 mM de NM avec une feuille d'or de  $2 \text{ cm}^2$  en tant que WE (ajout du NM à  $t = 1 \text{ h}$ ).

Malgré cela, un courant résiduel est généré pendant l'électrolyse du NM, ce qui rend difficile l'estimation de la fin de l'électrolyse. L'intégration du courant nécessite donc une correction de la ligne de base pour s'affranchir du courant résiduel. La Figure III.14 présente trois méthodes de correction du courant qui donnent chacune trois valeurs très différentes de charge et donc de nombre d'électrons échangés lors de la réaction.



## Chapitre III

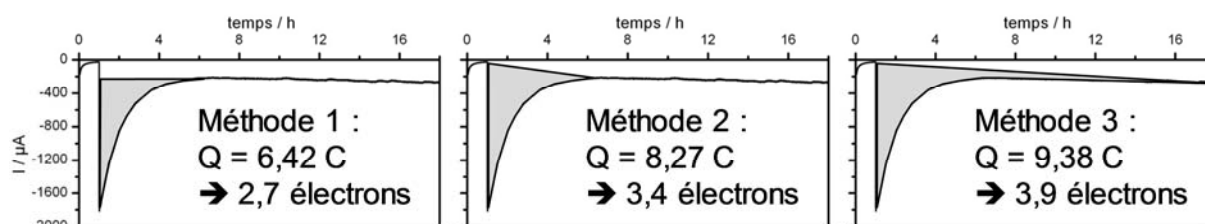


Figure III.14. Schéma de la zone de courant intégrée pour le calcul du nombre d'électrons échangés (zone grisée) suivant 3 méthodes différentes de correction du courant résiduel (même chronoampéromètre que la Figure III.13).

Le nombre d'électrons échangés varie donc entre 2,7 et 3,9 suivant la méthode de correction du courant résiduel. Bien que la méthode 3 permette d'obtenir un nombre d'électrons échangés proche de 4, qui est la valeur attendue, le choix de la méthode est arbitraire et donc le résultat n'est pas obtenu de façon rigoureuse.

Afin de limiter l'incertitude de mesure, nous avons opté pour une autre solution qui consiste à réaliser une électrolyse partielle suivie d'un dosage par RMN du réactif et du produit formé. En utilisant l'électrode de 7 mm<sup>2</sup> sur des durées relativement courtes (quelques heures), le courant résiduel est suffisamment faible pour être négligé. De plus, la détermination du point de fin de l'électrolyse n'est pas nécessaire. Le dosage a été réalisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C avec du NM enrichi en carbone-13. La quantité de NMHA est directement comparée à la quantité de NM restante par intégration de leur pic RMN, ce qui permet un dosage absolu, ne nécessitant pas d'étalonnage. La Figure III.15 présente la courbe d'électrolyse ainsi que les spectres RMN <sup>1</sup>H (sans pré-saturation) et <sup>13</sup>C de la solution après 5,5 heures d'électrolyse.

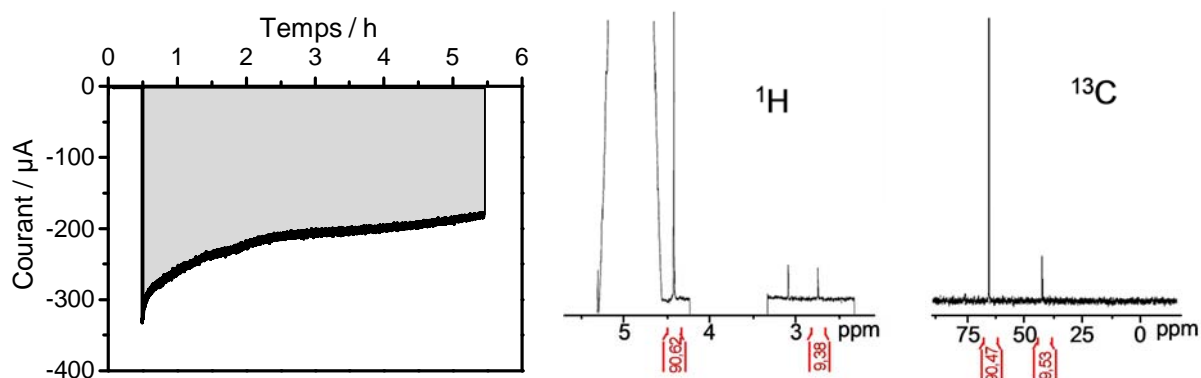


Figure III.15. Electrolyse d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 10 mM (ajoutés à t = 0,5 h) de NM avec une WE en or de 7 mm<sup>2</sup> (la zone grisée correspond au courant intégré) et spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de la solution après 5,5 h d'électrolyse.

Les dosages réalisés par RMN <sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H donnent des avancements de 9,5 % et 9,4 % respectivement. En rapportant ces valeurs d'avancement à la charge déterminée par intégration du courant, on obtient un nombre d'électrons échangés de 4,20 et 4,26 pour chacun des deux dosages, respectivement. Ces deux valeurs sont voisines et proches de la

valeur théorique attendue. Compte tenu de l'erreur relative du dosage RMN (estimée à 5 %), l'absence de correction de courant résiduel permet d'expliquer la légère surestimation.

Cette expérience a été répétée plusieurs fois avec plusieurs concentrations différentes en NM et plusieurs états d'avancement de la réaction, avec à chaque fois des résultats similaires. On peut donc en conclure avec certitude que la réduction du NM en NMHA implique un total de 4 électrons.

### III.4 Conclusions

Les conditions expérimentales pour la détection du NM ont été optimisées. Un milieu neutre à légèrement basique permet d'obtenir le courant de réduction du NM le plus intense et un potentiel de pic stable dans cette zone de pH. Le tampon phosphate équilibré à pH 7,5 a été choisi car il présente la plus forte intensité de réduction, un tampon non toxique et un pouvoir tampon élevé à ce pH. L'électrode de travail présentant le courant le plus intense est l'or, avec en plus un pic bien résolu et relativement loin du mur de réduction. La technique voltampérométrique la plus performante en termes de vitesse de balayage et d'intensité de signal est la SWV.

Les performances de ce système, dont la LD, ont été déterminées en absence et en présence d'oxygène dissous. Sous flux d'argon, la ligne de base est très répétable, ce qui permet d'obtenir une LD de 1,1  $\mu\text{M}$  de NM. En conditions aérées, les deux pics de réduction de l'oxygène perturbent la ligne de base en diminuant la répétabilité. L'intensité de réduction du NM étant du même ordre de grandeur, la LD est dégradée à 3,3  $\mu\text{M}$ . Ces valeurs sont relativement élevées comparées à celles décrites dans la littérature, mais ont été obtenues avec un système simple, peu coûteux et commercialement disponible. De plus, c'est la première fois qu'une LD du NM par électrochimie est rapportée en présence d'oxygène dissous [158].

Le mécanisme de réduction du NM (par l'échange de 4 électrons pour donner la NMHA) a été rapporté dans la littérature car il a été utilisé comme modèle pour les réactions de type ECE (une transformation chimique entre deux étapes de transfert d'électrons). Une première évaluation du nombre d'électrons échangés dans nos conditions a d'abord donné une surestimation de 2 électrons. De plus, des produits de réaction autres que la NMHA ont été révélés par des caractérisations RMN de solutions électrolysées. Des analyses supplémentaires ont permis de confirmer que c'est bien la NMHA qui est formée par réduction du NM, et que cette dernière se dégrade ensuite à la CE pour former les produits secondaires observés. De plus, un nombre de 4 électrons échangés a été confirmé par électrolyse partielle suivie d'un dosage par RMN. Le mécanisme qui est impliqué lors de la

## Chapitre III

---

détection électrochimique du NM dans nos conditions optimisées est donc conforme à celui décrit précédemment dans la littérature.



---

# **Chapitre IV**

## **Fonctionnalisations de l'électrode de travail pour la détection du nitrométhane**

L'étude exposée dans le précédent chapitre a porté sur l'optimisation de la détection du nitrométhane (NM) par électrochimie avec un système simple, robuste et disponible commercialement. Les performances obtenues sont intéressantes pour un système fonctionnant en présence d'oxygène dissous mais restent toutefois inférieures à celles décrites dans la littérature sous atmosphère inerte. Cependant, ces valeurs ont été acquises au moyen d'électrodes fonctionnalisées dont les performances sont vraisemblablement très affectées par la présence d'oxygène dissous. Dans notre cas, l'oxygène dissous est imposé par le concept d'emploi du dispositif Nébulex (aspiration de l'air ambiant en continu). Il en résulte une dégradation de la limite de détection (LD) d'un facteur 3. Pour pallier cette difficulté et améliorer la LD, les travaux qui ont suivi ont porté sur la fonctionnalisation de l'électrode permettant soit d'augmenter le courant dû à la réduction du NM, soit d'améliorer la répétabilité de la ligne de base, notamment en éliminant le courant dû à la réduction de l'oxygène. L'objectif est d'atteindre une LD de l'ordre de celle obtenue sans oxygène dissous, soit environ 1  $\mu$ M.

Plusieurs voies de fonctionnalisation ont été explorées. Le dépôt chimique de monocouches auto-assemblées de thiols a été testé en premier pour sa simplicité de mise en œuvre, d'abord sur électrode d'or puis sur électrode de cuivre. L'électrochimie des sels de diazonium a ensuite été utilisée afin de remédier aux limitations mises en évidence pour les dépôts de thiols. Enfin, des macromolécules de la famille des porphyrines et phthalocyanines ont été déposées par différentes méthodes : physisorption, électro-dépôt et co-dépôt avec un polymère. Ces différentes fonctionnalisations ont été testées en termes de performance de détection électrochimique du NM et le PM-IRRAS et l'XPS ont été utilisés pour caractériser certaines couches déposées.

### IV.1 Monocouches auto-assemblées de thiols sur or

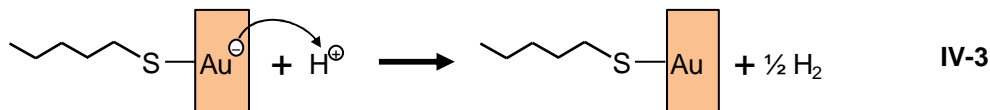
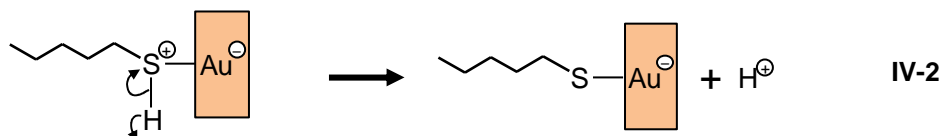
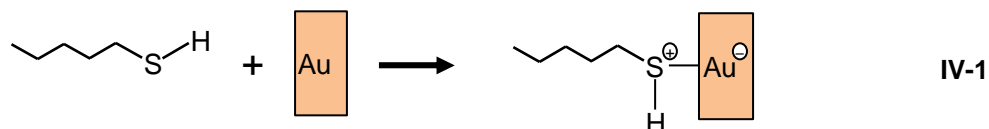
La formation d'une monocouche auto-assemblée (SAM pour *self-assembly monolayer*) de thiols sur électrode métallique est une voie assez commune de fonctionnalisation d'électrode. Cette monocouche est compacte, organisée, relativement simple à mettre en œuvre et hautement reproductible. L'or étant relativement inerte, il est généralement utilisé comme substrat pour ces dépôts mais il est également possible d'utiliser d'autres métaux comme l'argent, le platine, le mercure, le nickel ou encore le cuivre (cf. paragraphe IV.2).

Ce type de fonctionnalisation a été utilisé pour la détection du TNT et du DNT par électrochimie [96]. Il a été vu que le signal de l'oxygène peut être entièrement éliminé en

utilisant un thiol avec une longue chaîne alkyle (11 carbones). Les pics de réduction du TNT et du DNT restent intenses et bien définis si le thiol possède un groupement terminal hydrophile comme un alcool. D'après ces auteurs, des LD très intéressantes de 13 nM pour le TNT et 55 nM pour le DNT ont pu être obtenues en présence d'oxygène dissous grâce à cette fonctionnalisation.

### IV.1.1 Principe de formation de la monocouche

Il est bien connu que les composés soufrés possèdent une forte affinité pour les métaux de transition [142,159,160]. La formation d'une SAM de thiols se fait donc par simple immersion du substrat dans une solution diluée de thiols. Le solvant utilisé a peu d'importance tant qu'il ne s'adsorbe pas lui-même sur le substrat et qu'il n'a pas une structure proche du thiol à déposer. Le mécanisme de chimisorption des thiols sur or a été décrit dans la littérature (relations IV-1 à IV-3).



Le soufre partage d'abord un de ses doublets non-liants avec un atome d'or pour former une liaison dative entre les deux atomes. Il en résulte une charge positive sur le soufre et une charge négative sur l'or. Le départ de l'hydrogène porté par le soufre sous forme d'un  $\text{H}^+$  permet au soufre de récupérer son électroneutralité. La charge négative portée par l'atome d'or est quant à elle évacuée par réduction d'un  $\text{H}^+$  en solution pour former du dihydrogène  $\text{H}_2$ . Il y a donc chimisorption du thiol sur l'or par formation d'une liaison covalente et dégagement de dihydrogène.

La cinétique de formation de la monocouche se déroule en deux étapes comme schématisée en Figure IV.1. La première étape est la chimisorption rapide des thiols sur la surface avec formation de la liaison covalente Au-S. La seconde étape, plus lente, est l'organisation des thiols adsorbés à la surface de façon à maximiser les interactions de type van der Waals entre les chaînes alkyle ; cette étape est semblable à une étape de cristallisation. Il en résulte une monocouche compacte et organisée où toutes les chaînes

alkyles sont en configuration *trans* et avec un angle de 30 ° par rapport à la normale à la surface.

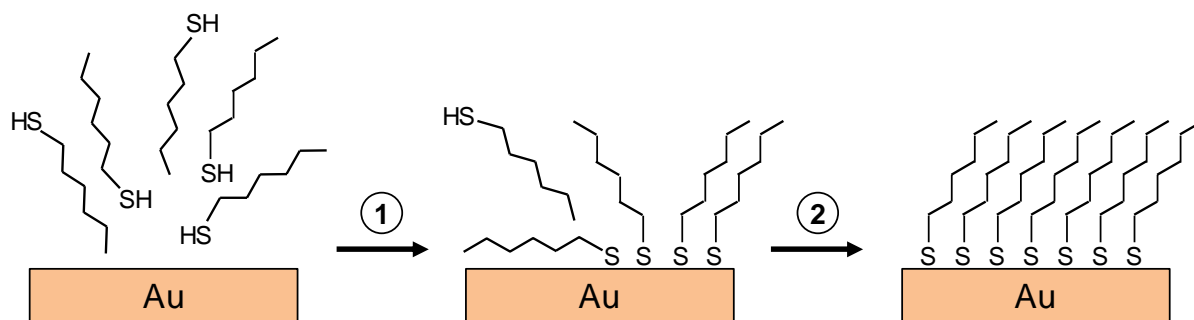


Figure IV.1. Schéma de la formation d'une SAM de thiols sur or

La durée des deux étapes dépend de la concentration et de la structure du thiol qui est déposé. D'une manière générale, augmenter la concentration et la longueur de chaîne augmente la cinétique du dépôt. La première étape est généralement de l'ordre de quelques minutes alors que la seconde prend plutôt de quelques heures à plusieurs jours.

### IV.1.2 Précurseurs thiols utilisés et protocole de dépôt

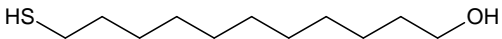
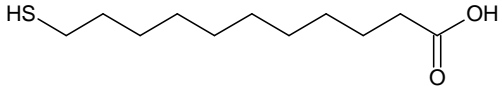
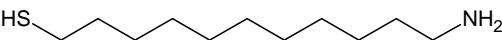
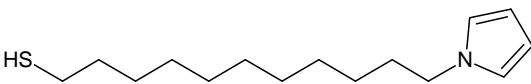
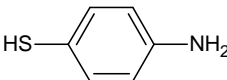
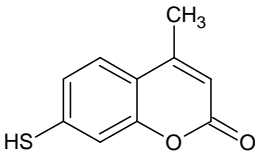
Les thiols utilisés pour fonctionnaliser la surface de l'électrode de travail en or sont tous commercialement disponibles et sont présentés dans le Tableau IV.1. Quatre d'entre eux présentent une longue chaîne alkyle en accord avec l'objectif souhaité : diminuer, voir éliminer le signal de l'oxygène dissous [96]. La différence entre eux provient de la nature du groupement de queue : OH, NH<sub>2</sub>, COOH et pyrrol. Un dérivé thiolé de coumarine a également été testé car cette famille de molécules est utilisée pour la détection des nitroaromatiques par fluorescence [161,162]. Enfin, un thiol aromatique sans chaîne alkyle a été testé à titre de comparaison.

Les dépôts ont tous été réalisés dans les mêmes conditions afin de pouvoir comparer sélectivement l'effet des différentes structures chimiques des précurseurs. Les thiols ont été utilisés sans purification préalable (pureté entre 95 et 99 %) par dissolution à hauteur de 5 mM dans de l'éthanol ultrapur (> 99,9 %). L'électrode d'or a été polie et activée selon la procédure décrite au paragraphe II.3.3.3, puis elle a été rincée avec de l'éthanol et immergée une nuit dans la solution de thiols (entre 16 et 24 heures de temps de contact). L'électrode a ensuite été rincée avec de l'éthanol puis avec de l'eau avant d'être utilisée pour un test de détection du NM.



## Chapitre IV

Tableau IV.1. Nom, abréviation et structure des thiols utilisés pour la fonctionnalisation par formation d'une SAM sur électrode d'or.

Nom	Abréviation	Structure
11-mercapto-undécanol	MU-OH	
Acide 11-mercapto-undécanoïque	MUA	
11-amino-1-undécanethiol	MU-NH <sub>2</sub>	
11-(1-H-pyrrol-1-yl)undécanethiol	MU-pyrrol	
4-amino-thiophénol	M-aniline	
7-mercapto-4-méthylcoumarine	M-coum	

L'électrode classique à disque d'or de 3 mm de diamètre a été utilisée pour tester chacun des thiols. Pour les caractérisations de surface par PM-IRRAS et XPS, les dépôts ont été réalisés sur des plaques dorées de 1 cm<sup>2</sup> dans les mêmes conditions que sur l'électrode. Des tests de détection électrochimique ont également été menés avec des dépôts réalisés sur ces plaques afin de pouvoir caractériser la surface avant et après expérience d'électrochimie.

### IV.1.3 Essais de détection du NM

Les 6 dépôts de thiols ont été évalués dans les mêmes conditions en présence d'oxygène dissous : 1 balayage en SWV de 0 à -1,5 V en l'absence de NM sur un premier dépôt puis le même balayage avec 1 mM de NM dans la solution électrolytique avec un second dépôt de même nature. Deux électrodes sont utilisées pour se prémunir d'une éventuelle modification de la surface au cours du premier balayage, la répétabilité des dépôts ayant été validée par XPS (voir paragraphe IV.1.4). Les résultats sont présentés en Figure IV.2.

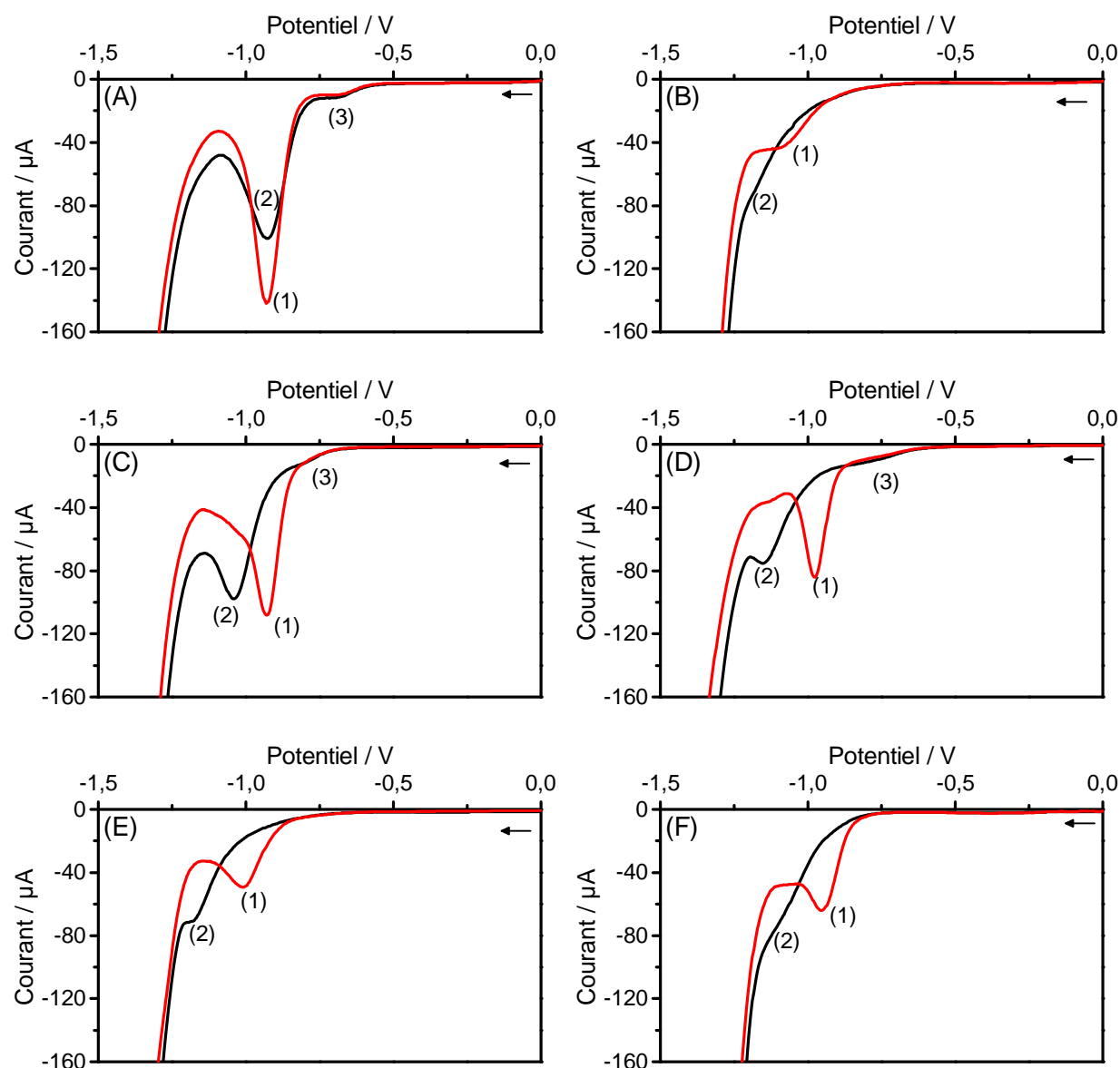
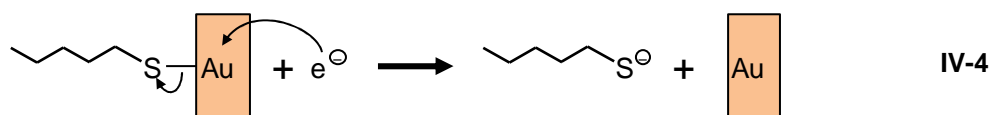


Figure IV.2. Essais de détection du NM par SWV avec un dépôt de M-aniline (A), MU-NH<sub>2</sub> (B), MUA (C), M-coum (D), MU-pyrrol (E) et MU-OH (F). Solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 1 mM de NM (courbe rouge).

En premier lieu, il apparaît que tous les thiols déposés permettent bien de supprimer efficacement les signaux de réduction de l'oxygène dissous qui étaient situés à  $-220$  et  $-450$  mV avec une intensité d'environ  $10 \mu\text{A}$  sur électrode d'or (cf. Figure III.6). Cependant, dans tous les cas le pic de réduction du NM (noté (1) sur la figure) est décalé d'environ  $250$  mV vers des potentiels plus négatifs avec une intensité au mieux égale à celle qu'il présente sur électrode d'or non-fonctionnalisée. De plus, la zone de potentiel où se réduit le NM avec les dépôts de thiols n'est pas exempte de courant. Ce courant (pic noté (2) sur la figure) est dû à la réduction du tampon ainsi qu'à la réduction de la SAM de thiols selon la relation IV-4 [160].

## Chapitre IV



Le M-aniline (courbe A) présente un fort pic de réduction (2) exactement au même potentiel que le pic de réduction du NM (1), ce qui rend ce dépôt inutilisable. Le MU-NH<sub>2</sub> (courbe B) n'est pas performant non plus car le pic de réduction du NM (1) est très peu intense et très décalé (–1,075 V). Le MUA (courbe C) présente un pic du NM (1) intense mais il est situé très proche d'un pic (2) également très intense correspondant à la réduction du tampon et de la SAM. De plus, un pré-pic (noté (3) sur la figure) vers –0,75 V s'ajoute au courant de la ligne de base, tout comme pour le M-coum (courbe D). Les deux thiols restant, le MU-OH et le MU-pyrrol, ont tous deux un pic (2) qui débute à un potentiel relativement élevé (environs –800 mV). Cependant, le MU-pyrrol (courbe E) présente un pic de réduction du NM (1) moins intense et plus décalé que le MU-OH (courbe F). Le Tableau IV.2 reprend les données obtenues avec le dépôt des six précurseurs thiols, comparées à celles obtenues avec l'électrode d'or non-fonctionnalisée.

Tableau IV.2. Données obtenues avec les dépôts de thiols et l'électrode d'or non fonctionnalisée avec [NM] = 1 mM : le potentiel de réduction de l'oxygène E(O<sub>2</sub>), le potentiel de réduction du NM E(NM), le potentiel auquel débute ( $I \leq -10 \mu\text{A}$ ) la réduction de la SAM et / ou des protons E(SAM ou H<sup>+</sup>), la valeur de courant résiduel au potentiel de pic du NM  $I_{\text{rés.}}(\text{NM})$  et l'intensité de réduction du NM avec soustraction du courant résiduel I(NM).

Electrode	E(O <sub>2</sub> )	E(NM)	E(SAM ou H <sup>+</sup> )	$I_{\text{rés.}}(\text{NM})$	I(NM)
Or	–220 et –450 mV	–720 mV	–900 mV	–2 $\mu\text{A}$	–80 $\mu\text{A}$
M-aniline	Aucun	–925 mV	–665 mV	–100 $\mu\text{A}$	–41 $\mu\text{A}$
MU-NH <sub>2</sub>	Aucun	–1075 mV	–885 mV	–34 $\mu\text{A}$	–8 $\mu\text{A}$
MUA	Aucun	–925 mV	–780 mV	–29 $\mu\text{A}$	–78 $\mu\text{A}$
M-coum	Aucun	–970 mV	–770 mV	–21 $\mu\text{A}$	–62 $\mu\text{A}$
MU-pyrrol	Aucun	–1000 mV	–910 mV	–18 $\mu\text{A}$	–31 $\mu\text{A}$
MU-OH	Aucun	–940 mV	–880 mV	–19 $\mu\text{A}$	–45 $\mu\text{A}$

En comparant les données avec les structures des thiols, on peut remarquer qu'une fonction acide (carboxylique ou amine) n'est pas favorable. En effet, les protons présents sur ces groupements se réduisent plus facilement que les protons de la solution, et donc le pic ou mur correspondant se situe à un potentiel moins négatif. La M-coum présente un pic de réduction du NM intense comme attendu (l'affinité entre la fonction nitro et les coumarines a été mise en évidence par fluorescence [161,162]). Cependant, ce précurseur se désorbe à

## Chapitre IV

un potentiel faible, certainement du fait de l'encombrement de la molécule qui n'est pas favorable à la formation de la SAM. Les deux précurseurs restant (MU-OH et MU-pyrrol) ont un comportement similaire : un pic (1) relativement distant du pic (2) et un courant résiduel faible au potentiel de réduction du NM. Le pic de réduction du NM est toutefois plus intense avec le MU-OH, probablement car ce précurseur interagit avec le NM par une liaison H avec les oxygènes du groupement nitro.

Parmi les six thiols testés, c'est donc le dépôt de MU-OH qui permet d'obtenir le meilleur compromis entre courant résiduel, définition du pic et intensité du pic. Il présente cependant un pic de réduction du NM décalé à  $-940$  mV (par rapport à  $-720$  mV avec l'électrode d'or sans dépôt), un courant résiduel 10 fois plus élevé au potentiel de réduction du NM et une intensité de pic moins importante. De plus, le problème majeur de tous ces dépôts est que la répétabilité est très faible entre plusieurs mesures réalisées avec une même couche, étant donné qu'au potentiel de réduction du NM, la SAM commence à se réduire et donc à s'endommager.

Des balayages en SWV de 0 à  $-1,5$  V ont également été réalisés dans une solution électrolytique sans tampon afin d'observer le pic de réduction de la SAM sans celui de la réduction du tampon (seulement KCl 1 M, le pH étant ajusté à environ 7,5 par ajout de quelques  $\mu\text{L}$  de KOH 1 M). L'exemple du dépôt de MU-OH est présenté en Figure IV.3.

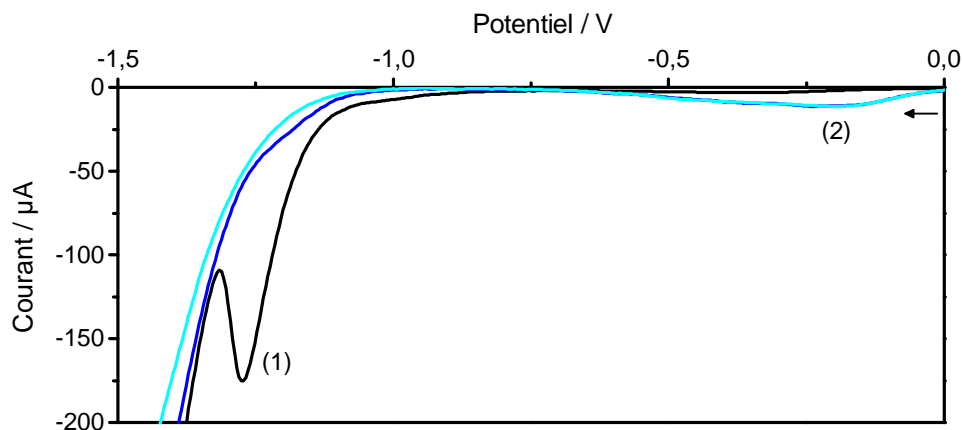


Figure IV.3. Balayages en SWV avec un dépôt de MU-OH dans une solution électrolytique ne contenant pas de tampon : 1<sup>er</sup> balayage (noir), 2<sup>ème</sup> balayage (bleu) et 3<sup>ème</sup> balayage (cyan).

Le pic de réduction de la SAM noté (1) est clairement observé vers  $-1,25$  V sur le premier balayage puis disparaît sur les mesures suivantes. De plus, on peut noter l'apparition de la réduction de l'oxygène notée (2) dès le second balayage, preuve que le dépôt est désorbé.

En somme, l'amélioration apportée par l'élimination du signal dû à la réduction de l'oxygène ne suffit pas à améliorer les performances, le pic de réduction du NM étant mal défini et se situant dans la zone de potentiel de désorption du dépôt. La limite de détection

qui peut être obtenue est donc nettement inférieure à celle obtenue au paragraphe III.2. Ceci a été confirmé par la réalisation d'un essai de détection du NM à concentration relativement basse (100  $\mu\text{M}$ ) dans la solution électrolytique tamponnée à pH 7,5 avec un dépôt de MU-OH comparé au même essai sans dépôt (cf. Figure IV.4).

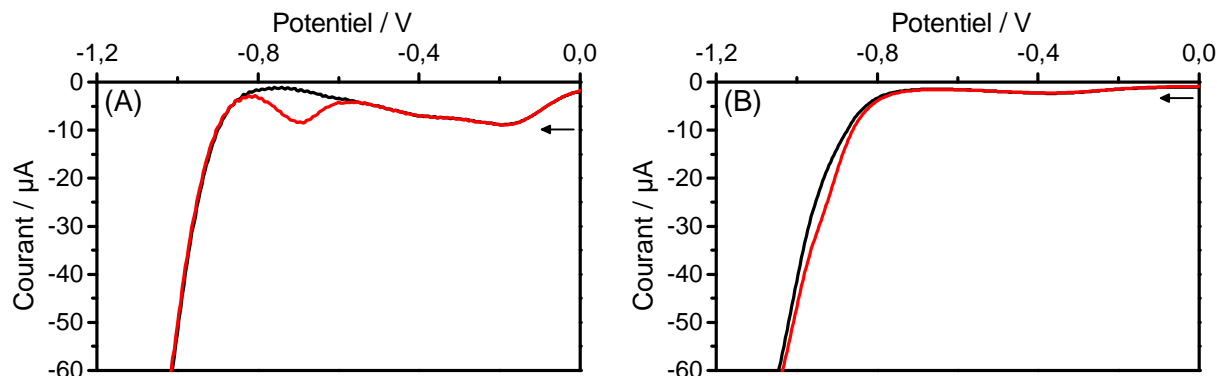


Figure IV.4. Comparaison des essais de détection du NM sur électrode d'or sans dépôt (A) ou sur électrode d'or recouverte d'une SAM de MU-OH (B). Solution électrolytique tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge).

A cette concentration, le pic du NM n'est quasiment pas discernable du mur de réduction (qui correspond ici à la réduction du tampon et de la SAM). De plus, l'apparition de la réduction de l'oxygène dissous dès la seconde mesure (non présenté) confirme que le dépôt est désorbé et ce, même en stoppant le balayage à seulement  $-1,1$  V.

### IV.1.4 Caractérisations de surface

Les surfaces fonctionnalisées ont été caractérisées par PM-IRRAS et XPS afin de vérifier que les problèmes de désorption rencontrés n'étaient pas dus à une mauvaise qualité des dépôts. Les spectres PM-IRRAS des thiols à longue chaîne, dont l'exemple du MU-OH est présenté en Figure IV.5, présentent tous deux bandes d'absorption entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux elongations symétrique et asymétrique des liaisons C–H de la chaîne alkyle du thiol. Les bandes d'absorption correspondant aux groupements de queue des thiols sont peu ou pas observées par manque de sensibilité (quantité de groupements de queue 11 fois inférieure à celle de  $\text{CH}_2$ ).

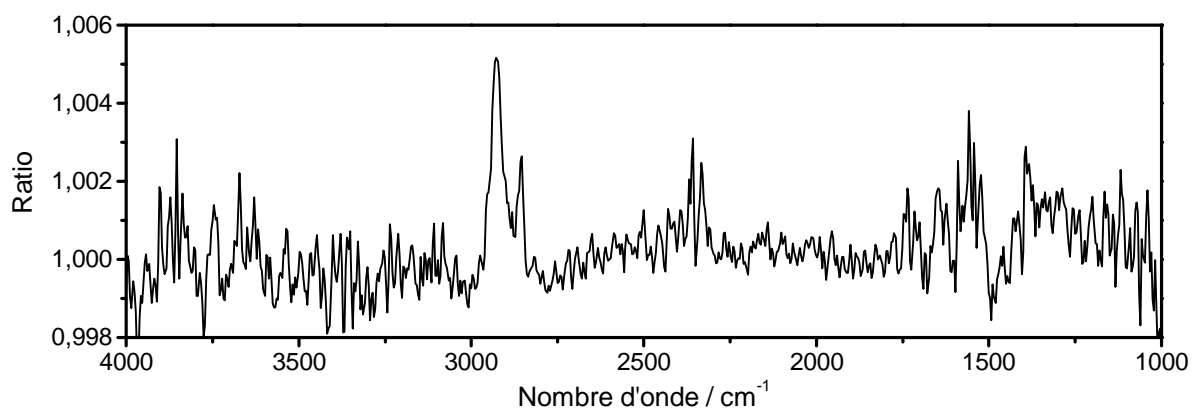


Figure IV.5. Spectre PM-IRRAS d'un dépôt de MU-OH sur plaque d'or.

Les spectres XPS fournissent une information plus détaillée de la qualité des dépôts. Tout d'abord, tous les éléments sont détectés, même ceux du groupe de queue (comme l'azote du MU-NH<sub>2</sub> ou l'oxygène du MU-OH et du MUA). De plus, les ratios entre carbone, oxygène et soufre (et azote pour le MU-NH<sub>2</sub> et le MU-pyrrol) mesurés par intégration de l'aire des pics sont cohérents avec la formule chimique des différents thiols déposés. Les spectres XPS du MU-OH sont présentés en Figure IV.6.

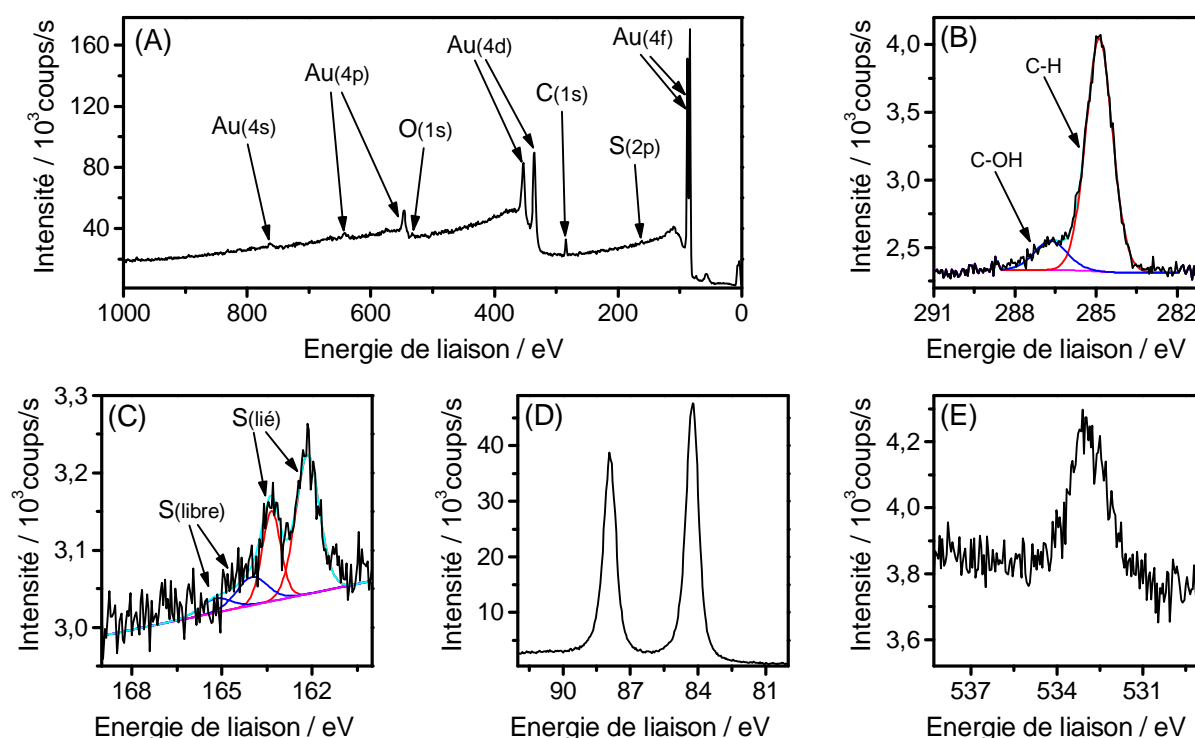


Figure IV.6. Spectres XPS d'un dépôt de MU-OH sur plaque dorée : vue générale (A), orbitale 2s du carbone (B), orbitale 2p du soufre (C), orbitale 4f de l'or (D) et orbitale 2s de l'oxygène (E).

La position du double pic correspondant à l'orbitale 2p du soufre diffère de quelques eV selon que celui-ci est lié à l'or ou non. Tous les dépôts à l'exception du MU-pyrrol présentent un ratio de soufre lié / libre de l'ordre de 80 %, preuve d'une couche compacte et bien organisée. Un effet de gêne stérique dû à la taille du groupement de queue peut

## Chapitre IV

expliquer la moins bonne organisation pour le MU-pyrrol qui présente un ratio de seulement 50 %. De plus, des molécules peuvent rester adsorbées à la surface par interaction  $\pi$ - $\pi$  entre le groupement pyrrol d'une molécule de la SAM et celui de la molécule adsorbée.

L'épaisseur de la couche  $d$  de la SAM peut être déterminée par la relation IV-5 en comparant l'intensité de l'orbitale 4f de l'or avant  $I_{Au}(d)$  et après  $I_{Au}(0)$  destruction de la SAM par bombardement d'ions argon.  $\lambda$  est le libre parcours moyen des électrons de l'or dans la SAM, il a été pris égal à 3,5 nm pour ce type de couches d'après des études réalisées antérieurement au Laboratoire de Réactivité des Surfaces. Une épaisseur de couche de 1,2 nm a pu être calculée par cette méthode pour le MU-OH, ce qui est cohérent avec l'épaisseur d'une monocouche d'un thiol possédant une chaîne à 11 carbones.

$$d = -\lambda \times \ln \left( \frac{I_{Au}(d)}{I_{Au}(0)} \right) \quad \text{IV-5}$$

Une plaque d'or recouverte d'une SAM de MU-OH a été analysée par XPS et PM-IRRAS avant et après détection du NM. Cet essai de détection a été réalisé dans une cellule spécifique permettant d'accueillir la plaque d'or comme WE avec une mini électrode Ag/AgCl comme RE et un fil de platine comme CE. Dix balayages en SWV de 0 à -1,1 V ont été réalisés (5 sans NM et 5 avec 1 mM de NM) avec la solution tamponnée à pH 7,5 comme électrolyte et en présence d'oxygène dissous.

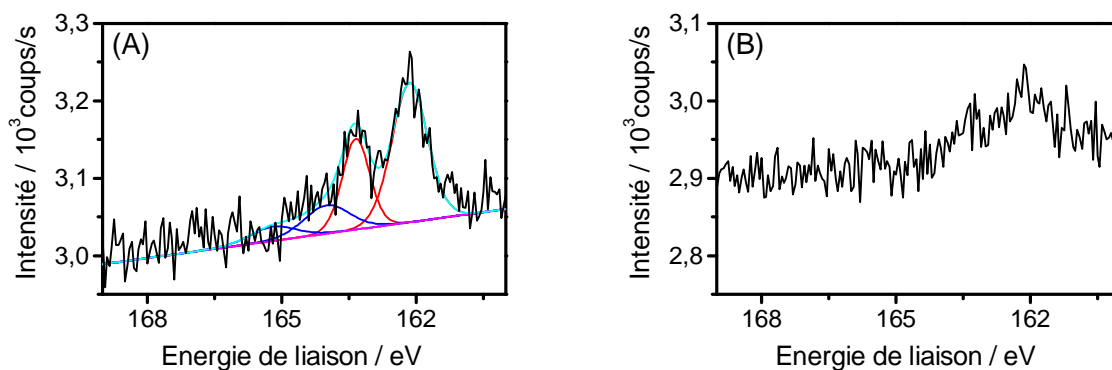


Figure IV.7. Spectres XPS de l'orbitale 2p du soufre d'un dépôt de MU-OH sur plaque dorée avant (A) et après (B) essai de détection du NM par électrochimie.

Les spectres XPS de l'orbitale 2p du soufre avant et après détection électrochimique sont présentés en Figure IV.7. Avant électrochimie, le signal du soufre est bien défini avec un ratio de soufre lié sur soufre libre d'environ 80 %. Après l'essai de détection, le signal du soufre est encore présent mais 3 fois moins intense et très mal défini par rapport au bruit de fond. Cette expérience prouve que le dépôt est en partie détruit lors de l'essai de détection par électrochimie, et ce même en stoppant le balayage à -1,1 V, valeur minimale à atteindre pour observer le pic de réduction du NM dans son intégralité. Les spectres PM-IRRAS enregistrés avant et après détection électrochimique présentent quant à eux peu de

différences, les bandes d'élongation de la liaison C–H de la chaîne alkyle étant toujours présentes et d'intensités comparables. Les précurseurs thiols sont donc *a priori* toujours présents sur l'électrode mais ils n'y sont plus liés ou du moins la SAM est beaucoup moins organisée.

### IV.1.5 Conclusions

Des SAM de thiols ont pu être réalisées sur électrode d'or avec les six précurseurs thiolés sélectionnés. Les caractérisations PM-IRRAS et XPS ont permis de confirmer la présence du dépôt sur l'or et également d'obtenir des informations sur ses caractéristiques. Les conditions de dépôt utilisées permettent d'obtenir une couche de bonne qualité et n'ont donc pas eu à être optimisées. D'un point de vue électrochimique, le signal de réduction de l'oxygène dissous a effectivement été éliminé comme attendu. En revanche, le signal de réduction du NM est décalé vers des potentiels plus négatifs comparés à sa position sur électrode d'or sans dépôt. Il apparaît maintenant dans la zone de potentiel où se produisent les réductions du tampon et de la SAM.

Finalement, la ligne de base résultante est moins idéale que celle obtenue sans dépôt. De plus, la réduction de la SAM provoque la désorption du dépôt comme le confirme l'analyse par XPS. La fonctionnalisation de l'électrode de travail par dépôt d'une SAM de thiols n'est donc pas un moyen adapté pour augmenter les performances de détection du NM. Cependant, la suppression du signal de l'oxygène permet d'obtenir une ligne de base très favorable de 0 à environ –750 mV. Ces dépôts pourraient donc être utilisés pour la détection d'analytes se réduisant à des potentiels moins négatifs que le NM, comme les nitroaromatiques (DNT et TNT) par exemple [96].

## IV.2 Monocouches auto-assemblées de thiols sur cuivre

Lors des tests réalisés sur les différents matériaux d'électrode pour la détection du NM, le cuivre a également montré un comportement intéressant (cf. paragraphe III.1.2). Le pic de réduction du NM est à la même position que sur or mais avec un mur de réduction beaucoup plus éloigné. L'inconvénient de ce métal est que le signal de réduction de l'oxygène se situe à un potentiel très proche de celui du NM. Comme il a été mentionné au paragraphe IV.1, les monocouches de thiols sont également réalisables sur le cuivre et devraient permettre de supprimer le signal de la réduction de l'oxygène [147,163,164]. De plus, le mur de réduction étant à des potentiels très négatifs, un décalage du pic de réduction



du NM ne devrait pas être trop gênant, à condition que le potentiel de réduction de la SAM n'en soit pas trop proche.

### IV.2.1 Protocole de dépôt

Le principe de formation de la liaison covalente S–Cu et de formation de la SAM est le même que celui énoncé au paragraphe IV.1.1. Seul le MU-OH a été testé étant donné qu'il a permis d'obtenir les meilleurs résultats avec l'électrode d'or. Le protocole de dépôt utilisé est le même que les dépôts réalisés sur or : l'électrode est d'abord polie et prétraitée (cf. paragraphe II.3.3.3), puis elle est rincée à l'éthanol, trempée toute la nuit dans une solution éthanolique de MU-OH à 5 mM et enfin rincée à l'éthanol et à l'eau.

### IV.2.2 Essais de détection du NM

Les voltampérogrammes obtenus par SWV de –400 à –900 mV sur électrode de cuivre sans dépôt et sur électrode de cuivre recouverte d'une SAM de MU-OH sont présentés en Figure IV.8.

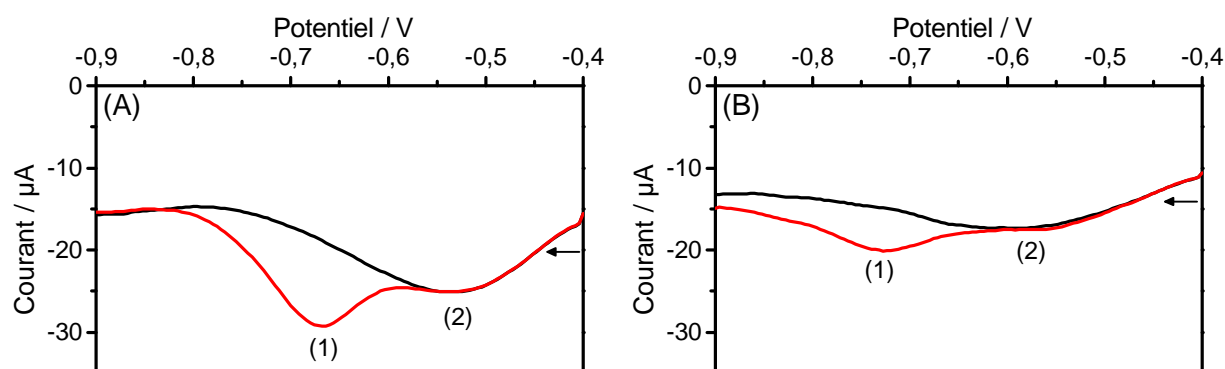


Figure IV.8. Comparaison des essais de détection du NM sur électrode de cuivre sans dépôt (A) ou sur électrode de cuivre recouverte d'une SAM de MU-OH (B). Solution électrolytique tamponnée à pH7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge).

Le balayage est démarré à seulement –400 mV car le cuivre s'oxyde si le potentiel appliqué à l'électrode est supérieur à cette valeur. Sans dépôt, on peut observer le pic de réduction du NM noté (1) à –670 mV et celui de l'oxygène noté (2) à –530 mV. Les deux pics sont relativement proches, et donc le pic du NM est peu défini lorsque la concentration en NM est faible. De plus, le courant résiduel est relativement élevé au potentiel de réduction du NM. En présence du dépôt de MU-OH, le pic de réduction de l'oxygène (2) est moins intense mais toujours visible. Le pic de réduction du NM (1) est lui aussi atténué mais dans une moindre mesure et son potentiel n'est que faiblement décalé. Quant aux réductions des protons et de la SAM, ils ont lieu à un potentiel assez éloigné dans les deux cas (environ –1 V). Comme précédemment, les différentes caractéristiques obtenues avec et sans dépôt sont présentées en Tableau IV.3.

## Chapitre IV

Tableau IV.3. Données obtenues avec les dépôts de MU-OH sur électrode de cuivre et d'or ainsi que les données obtenues sur les électrodes non-fonctionnalisées avec  $[NM] = 100 \mu M$  : le potentiel de réduction de l'oxygène  $E(O_2)$ , le potentiel de réduction du NM  $E(NM)$ , le potentiel auquel débute ( $I \leq -10 \mu A$ ) la réduction de la SAM et / ou des protons  $E(SAM \text{ ou } H^+)$ , la valeur de courant résiduel au potentiel de pic du NM  $I_{rés.}(NM)$  et l'intensité de réduction du NM avec soustraction du courant résiduel  $I(NM)$ .

Electrode	$E(O_2)$	$E(NM)$	$E(SAM \text{ ou } H^+)$	$I_{rés.}(NM)$	$I(NM)$
Or	-220 et -450 mV	-720 mV	-900 mV	-2 $\mu A$	-8 $\mu A$
Or + MU-OH	Aucun	-940 mV	-880 mV	-19 $\mu A$	-5 $\mu A$
Cuivre	-530 mV	-670 mV	$\leq -900 \text{ mV}^*$	-18 $\mu A$	-11 $\mu A$
Cuivre + MU-OH	-600 mV	-730 mV	$\leq -900 \text{ mV}^*$	-15 $\mu A$	-5 $\mu A$

\* : Pour la détermination de  $E(SAM \text{ ou } H^+)$  dans le cas du cuivre, le courant résiduel est inférieur à  $-10 \mu A$  sur toute la gamme de potentiel. Cependant, il apparaît clairement sur la Figure IV.8 que la réduction des protons et de la SAM ne débute qu'au-delà de  $-900 \text{ mV}$ .

Ainsi, même à une concentration de  $100 \mu M$ , le pic du NM est toujours visible sur électrode de cuivre avec MU-OH et il est relativement bien défini alors qu'il ne forme qu'un épaulement dans le mur de réduction avec le même dépôt sur or. Cependant, le courant de réduction du NM est deux fois moins intense et le courant résiduel huit fois plus élevé que sur électrode d'or sans dépôt. De plus, la ligne de base est peu répétable à cause de la présence résiduelle d'un signal de réduction de l'oxygène.

Les dépôts de MU-OH sur or et sur cuivre présentent donc les mêmes caractéristiques mais avec des effets moins marqués dans le cas du cuivre. Il est fort probable que cette différence provienne de l'état de surface de l'électrode au moment du dépôt. En effet, l'inertie de l'or permet d'obtenir facilement une surface exempte d'oxyde, alors que le cuivre s'oxyde rapidement en conditions atmosphériques. La surface de l'électrode de cuivre est certainement imparfaite et ce même avec le protocole de prétraitement qui est utilisé. Ainsi, la présence de défauts causés par ces oxydes de surface réduirait l'effet bloquant de la monocouche vis-à-vis de la réduction de l'oxygène.

De plus, l'éthanol est connu pour s'adsorber sur le cuivre. Il existe donc une compétition entre éthanol et thiol lors de la formation de la monocouche, ce qui peut générer des défauts de recouvrement supplémentaires. Le solvant de substitution utilisé dans la littérature est l'iso-octane [164], mais celui-ci ne permet pas de solubiliser suffisamment le MU-OH pour réaliser un dépôt (saturation de la solution même à  $1 \text{ mM}$  de MU-OH).

### IV.2.3 Conclusions

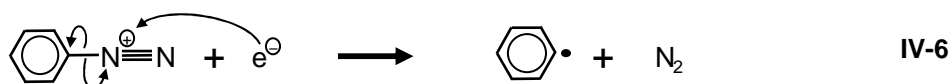
Le dépôt d'une monocouche de MU-OH a été réalisé sur électrode de cuivre. Le pic de réduction du NM est plus intense qu'avec le même dépôt sur or. Cependant, la réduction de l'oxygène n'est pas totalement éliminée et le courant résiduel au potentiel de réduction du NM est beaucoup plus élevé. Comme pour les SAM de thiol sur or, cette fonctionnalisation ne permet pas d'obtenir de meilleures performances en détection du NM que celles qui ont été obtenues avec une électrode d'or sans dépôt.

## IV.3 Greffage électrochimique par les sels de diazonium

Le greffage électrochimique de sels de diazonium est une voie de fonctionnalisation très utilisée dans la littérature [165]. Il consiste à former une liaison covalente entre le carbone d'un cycle aromatique et la surface. Cette liaison est beaucoup plus solide que la liaison covalente des thiols avec l'or ou le cuivre et elle est donc plus difficile à rompre par réduction. L'absence de phénomènes de désorption résulte en une fenêtre électrochimique plus étendue que celle obtenue avec les SAM de thiols [166]. En revanche, la taille et la forme du noyau aromatique utilisé comme accroche sur la surface ainsi que la nécessité de réaliser le dépôt à courant non nul ne permettent pas à la couche de s'organiser de façon à maximiser les interactions de van der Waals entre greffons. Il en résulte un recouvrement qui n'est pas aussi organisé et homogène que dans le cas d'une SAM de thiols.

### IV.3.1 Principe de greffage par la voie diazonium

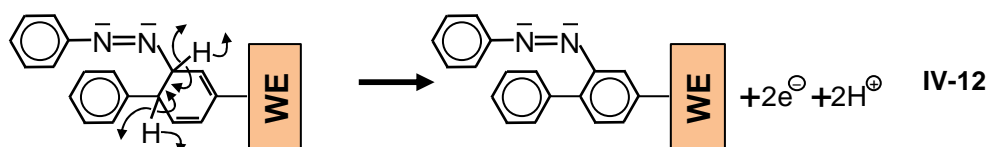
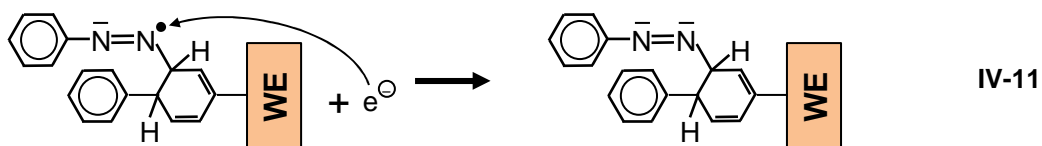
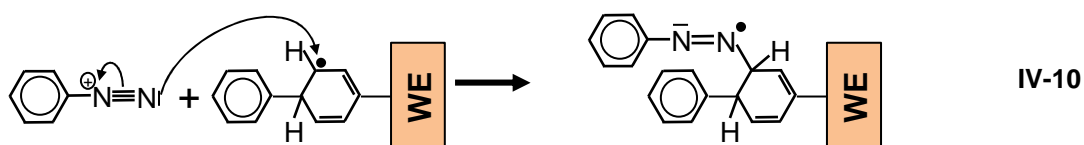
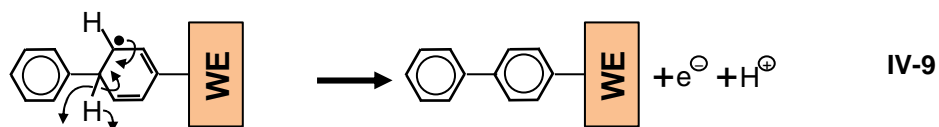
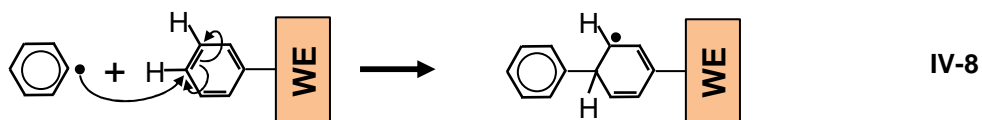
Le principe et le mécanisme de dépôt mis en œuvre lors du greffage électrochimique par la voie diazonium ont été décrits dans la littérature [167-170]. Le précurseur diazonium est solubilisé dans un solvant organique aprotique comme l'acétonitrile (AcN) ou en milieu aqueux acide (eau + HCl par exemple). A  $\text{pH} > 2$  ou 3, le sel de diazonium  $\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{N}$  n'est pas stable et se transforme rapidement en diazoates  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$  et  $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O}^-$  (Ar symbolise un cycle aromatique). Les relations IV-6 et IV-7 décrivent le mécanisme de formation de la liaison covalente entre le précurseur diazoté et la surface [171].



Le sel de diazonium est d'abord réduit par 1 électron pour former un radical aromatique et du diazote. Le radical formé est très réactif et comme il est proche de la surface de l'électrode de travail (car ayant subi une réaction électrochimique), il l'attaque et forme une liaison avec celle-ci. Différentes preuves ont été apportées quant à la nature covalente de la liaison formée entre la surface et le cycle aromatique : résistance aux solvants et aux ultrasons, stabilité thermique élevée (supérieures à 150–300 °C suivant le précurseur), stabilité électrochimique élevée (de –2 à +1,8 V), caractérisations par spectroscopies de masse, XPS et Raman. Cette liaison est très stable sur électrode de carbone et l'est un peu moins sur or. Elle reste cependant plus stable que la liaison Au–S formée lors du dépôt d'une SAM de thiols [165].

Il est également possible de réaliser ce type de greffage à partir d'une amine aromatique  $\text{Ar-NH}_2$  par génération *in-situ* du groupement diazonium en ajoutant un équivalent d'ion nitrite  $\text{NO}_2^-$  à la solution ( $\text{NaNO}_2$  en solution aqueuse acide et  $(\text{CH}_3)_3\text{CNO}_2$  dans AcN). Les dépôts obtenus sont similaires à ceux obtenus directement à partir du diazonium correspondant. L'avantage de cette méthode est de permettre le greffage des diazoniums qui sont trop instables pour être isolés.

Le radical qui est formé lors de la réduction du sel de diazonium n'attaque pas uniquement la surface de l'électrode. En effet, la formation d'une multicouche peut avoir lieu par greffage d'un radical aromatique sur un cycle déjà attaché à la surface (cf. relation IV-8). Deux voies sont ensuite possibles : soit l'aromaticité est rétablie (relation IV-9), soit un diazonium attaque le radical greffé pour former une liaison azo  $\text{Ar-N=N-Ar}$  (relations IV-10 à IV-12). Ces deux voies sont compétitives et autocatalytiques : les oxydations décrites en relations IV-9 et IV-12 permettent d'alimenter en électrons les réductions décrites en relations IV-6 et IV-11. Des couches allant de quelques nm jusqu'à plusieurs  $\mu\text{m}$  d'épaisseur peuvent ainsi être obtenues en fonction des conditions expérimentales et des précurseurs utilisés.



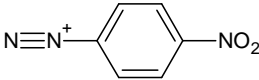
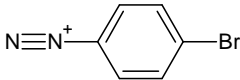
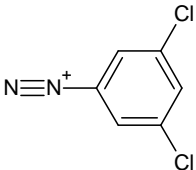
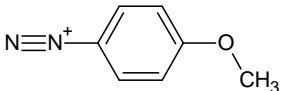
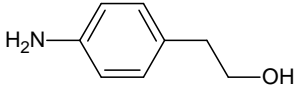
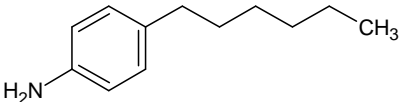
La nature du ou des substituents sur le précurseur diazonium a beaucoup d'influence sur la couche formée. En premier lieu, le potentiel auquel est réduit le diazonium lors du dépôt varie en fonction du substituant : les groupements électro-accepteurs rendent le diazonium plus facile à réduire et inversement pour les groupements électro-donneurs [172]. La structure de la couche est également affectée par la nature du substituant lors de la formation d'une multicouche. En effet, lors des réactions IV-8 et IV-10, le cycle aromatique peut se fixer en *para* ou en *meta* si aucun substituant n'est présent sur le cycle aromatique déjà greffé (la position *ortho* étant trop encombrée). En revanche, en présence de substituant, seul le site adjacent est disponible pour l'attaque du radical : attaque du radical uniquement en position *meta* si le substituant est en *para* par exemple. De plus, la nature du substituant (électro-donneur ou accepteur) ainsi que l'encombrement stérique modulent la réactivité du site d'attaque pour le radical et donc modulent la croissance d'une multicouche.

## IV.3.2 Précurseurs diazonium utilisés et protocole de dépôt

Les sels de diazonium utilisés pour fonctionnaliser la surface de l'électrode de travail sont tous commercialement disponibles et sont présentés dans le Tableau IV.4. Le contre-ion des sels de diazonium est l'anion tétrafluoroborate  $\text{BF}_4^-$ . Deux amines aromatiques *para* substituées ont également été testées par génération *in-situ* du groupement diazonium.

## Chapitre IV

Tableau IV.4. Nom, abréviation et structure des précurseurs utilisés pour la fonctionnalisation par greffage électrochimique de diazonium.

Nom	Abréviation	Structure
4-Nitrophényl diazonium	NPD	
4-Bromophényl diazonium	BrPD	
(3,5)-dichlorophényl diazonium	Cl <sub>2</sub> PD	
4-Méthoxyphényl diazonium	MPD	
2-(4-aminophényl)-éthanol	EtOH-ani	
4-héxylaniline	Hex-ani	

L'or et le carbone vitreux (GC) ont été utilisés comme électrodes de travail pour ces dépôts. Les précurseurs diazonium ont été utilisés sans purification préalable (puretés comprises entre 96 et 98 %) dans une solution d'AcN ultrapur (>99,9 %) comportant 0,1 M de tétrabutylammonium tétrafluoroborate (TBABF<sub>4</sub>) comme sel support. Chaque solution de diazonium ne sert que pour quelques dépôts et n'est pas conservée plus de quelques heures. Vingt minutes de barbotage d'argon sont réalisées dans la solution pour en éliminer l'oxygène dissous. L'électrode (Au ou GC) est polie et prétraitée (cf. paragraphe II.3.3.3), rincée à l'AcN puis immergée dans la solution de diazonium. Le greffage par électrochimie est réalisé par voltampérométrie cyclique (CV) ou par chronoampérométrie puis l'électrode est immédiatement sortie de la cellule, rincée à l'AcN puis à l'eau avant d'être utilisée pour un essai de détection du NM. Dans le cas du dépôt de NPD, le groupement nitro est transformé en amine par réduction à -0,9 V pendant 2 minutes dans une solution aqueuse tamponnée à pH 7,5 [173]. La réduction en amine n'est que partielle, une partie des groupements nitro ne sont réduits qu'en hydroxylamine comme le montre la présence d'un signal réversible centré vers -50 mV attribué au couple hydroxylamine / nitroso.

## Chapitre IV

Une solution aqueuse d'HCl à 0,5 M est utilisée pour le greffage par génération *in-situ* du diazonium à partir de l'amine. L'amine est d'abord dissoute dans la solution aqueuse acide préalablement dégazée à l'argon et refroidie avec un bain de glace proche de 0 °C. Un équivalent de NaNO<sub>2</sub> est ensuite ajouté et le mélange est laissé à réagir pendant 30 minutes sous agitation. L'électrode de travail est polie et prétraitée de la même manière que décrit précédemment, puis elle est immergée dans la solution et le dépôt est réalisé par CV. Elle est ensuite retirée de la cellule, rincée à l'eau et utilisée pour un essai de détection du NM.

Les électrodes classiques à disque d'or ou de GC de 3 mm de diamètre ont été utilisées pour tester chacun des précurseurs diazonium. Pour les caractérisations de surface, les dépôts ont été réalisés sur des plaques dorées de 1 cm de côté ou sur des disques de GC de 15 mm de diamètre dans les mêmes conditions que sur l'électrode classique.

### IV.3.3 Formation du dépôt

Les précurseurs diazonium ont été testés sur les deux matériaux d'électrode (Au et GC) dans les mêmes conditions de dépôt à savoir : précurseur diazonium à 5 mM dans la solution AcN + TBABF<sub>4</sub> 0,1 M, 5 cycles de potentiel à 25 mV/s à partir du potentiel de circuit ouvert. La borne négative de potentiel varie en fonction du précurseur et a été fixée de façon à observer l'intégralité du signal de réduction du diazonium. Pour chacun des précurseurs, un ou plusieurs pics de réduction sont observés sur le premier balayage. Dès le second balayage, ces pics sont très peu intenses voire disparaissent totalement, en accord avec la formation d'une couche bloquante. L'exemple du dépôt de BrPD sur or et carbone est présenté en Figure IV.9.

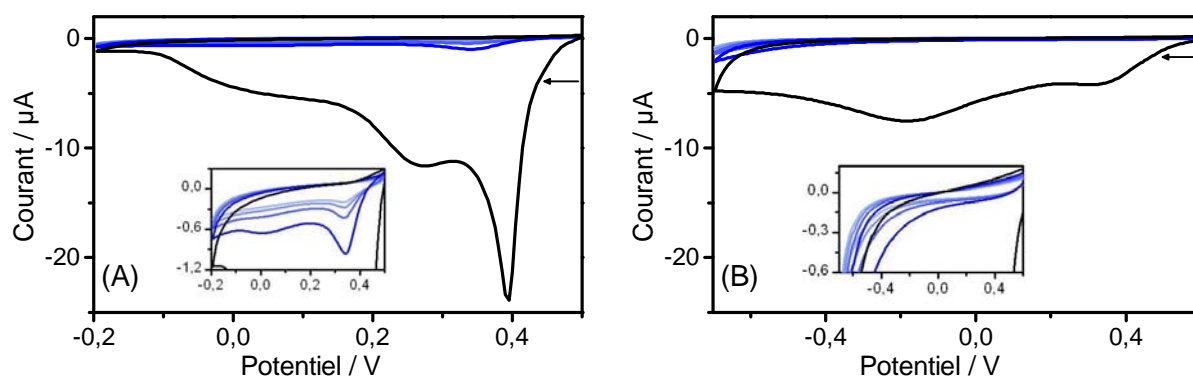


Figure IV.9. Voltampérogrammes de dépôts de BrPD par 5 cycles à 25mV/s sur électrode d'or (A) et sur électrode de GC (B). Cycle 1 en noir, cycles 2 à 5 en dégradé de bleu.

La multiplicité des pics lors de la réduction du diazonium est régulièrement rencontrée dans la littérature et attribuée à l'inhomogénéité de substrat, à savoir les différentes orientations cristallines de l'or ou les plans *edge* et *basal* du GC [168]. On peut noter une différence en termes d'intensité des pics de réduction entre l'électrode d'or et

l'électrode de GC que l'on retrouve pour chacun des précurseurs. En effet, les pics de réduction sur or, notamment le premier, sont plus intenses d'un facteur 3 à 5 que ceux obtenus lors du dépôt sur GC. Cette différence provient très certainement d'une différence d'effet bloquant de la couche qui est plus marqué dans le cas du dépôt sur GC. Sur or, les pics de réduction du diazonium sont toujours visibles sur les deuxième et troisième balayages, bien que beaucoup moins intenses, alors qu'aucun courant n'est observé dès le deuxième balayage sur GC.

Les dépôts de BrPD sur les deux matériaux d'électrode ont été caractérisés électrochimiquement en étudiant le comportement redox du couple ferri-ferrocyanure (cf. Figure IV.10). Le couple redox est bien observé sur les deux électrodes avant dépôt avec un écart de potentiel entre les pics de 70 mV environ, traduisant un transfert de charge quasi-idéal pour un échange mono-électronique. Le signal redox est toujours visible dans le cas du dépôt de BrPD sur or, mais avec un écart entre les pics de 125 mV et une intensité de pic légèrement inférieure. La couche de BrPD n'est donc que partiellement bloquante sur or, ce qui explique le fort courant observé lors du dépôt. *A contrario*, aucun signal n'est observé avec le même dépôt sur GC, traduisant un blocage total du transfert de charge par la couche déposée sur cette électrode, et donc le faible courant observé lors du dépôt. Ces caractérisations permettent donc de confirmer l'effet bloquant plus important dans le cas du GC que dans le cas de l'or, et donc la différence d'intensité du courant lors du dépôt.

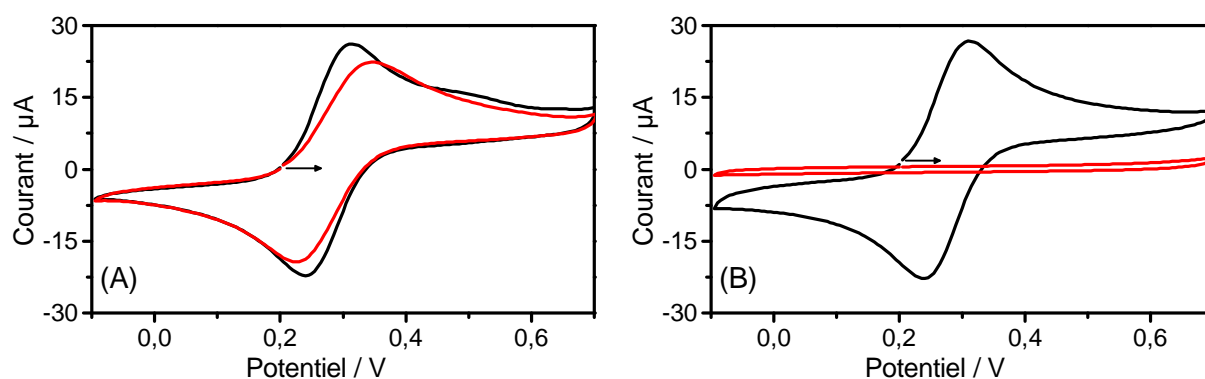


Figure IV.10. Etude du couple ferri-ferrocyanure (2 mM) dans une solution tamponnée à pH 7,5 par CV à 100 mV/s sur or (A) et sur GC (B) ; électrode non fonctionnalisée (courbe noire) ou fonctionnalisée avec un dépôt de BrPD (courbe rouge).

### IV.3.4 Essais de détection du NM

Comme pour la sonde ferri-ferrocyanure, le signal du NM noté (1) est quasiment inexistant (intensité très faible et pic de réduction décalé de 200 mV environ) pour les dépôts de diazonium sur électrode de GC (cf. Figure IV.11. pour l'exemple du BrPD). De plus, la réduction de l'oxygène dissous est toujours visible, mais un seul pic noté (2) est observé et son potentiel est intermédiaire entre les deux pics qui sont observés en absence de dépôt



## Chapitre IV

(notés (2<sub>a</sub>) et (2<sub>b</sub>)). Enfin, comme il a été vu au paragraphe III.1.2, la valeur du courant résiduel présent sur l'ensemble du voltampérogramme est assez variable d'une expérience à l'autre, que ce soit avec ou sans dépôt. Les dépôts de diazonium sur électrode de GC par greffage électrochimique ne sont donc pas adaptés à la détection du NM.

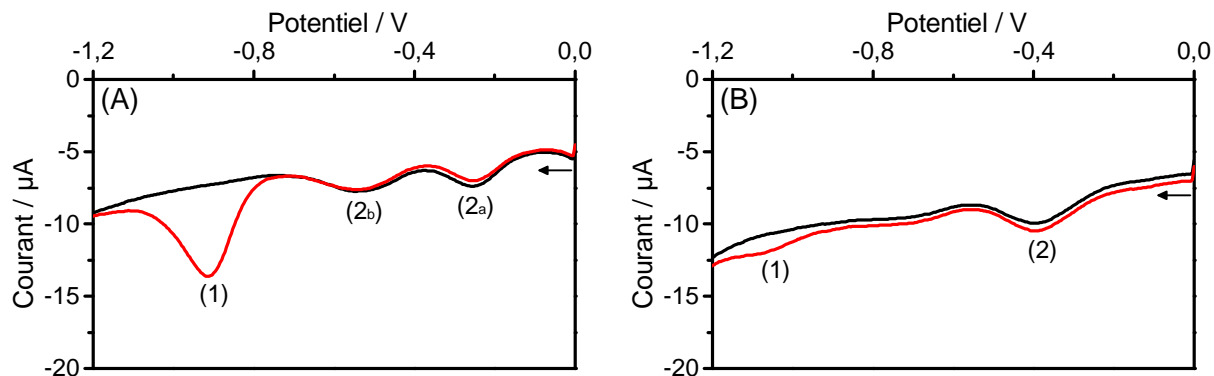


Figure IV.11. Essais de détection du NM sur électrode de GC sans dépôt (A) et avec dépôt de BrPD (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge).

Sur électrode d'or, deux types de comportement sont observés en fonction du précurseur diazonium. Avec le dépôt de NPD (dont les groupements nitros sont réduits en amines), le mur de réduction est décalé d'environ 150 mV vers les potentiels moins négatifs (cf. Figure IV.12). Le signal de réduction du NM (1) étant de ce fait très proche de celui-ci, il n'apparaît que sous la forme d'un épaulement dans le mur. Le décalage du mur de réduction est dû aux groupements amines du dépôt, qui à cette valeur de pH sont sous leur forme acide  $-\text{NH}_3^+$ . La concentration en proton est localement plus importante et donc le pH localement plus faible, d'où ce décalage du mur vers des potentiels moins négatifs. Ainsi, comme sur GC, la fonctionnalisation de l'électrode d'or par un dépôt de NPD n'est pas adaptée à la détection du NM.

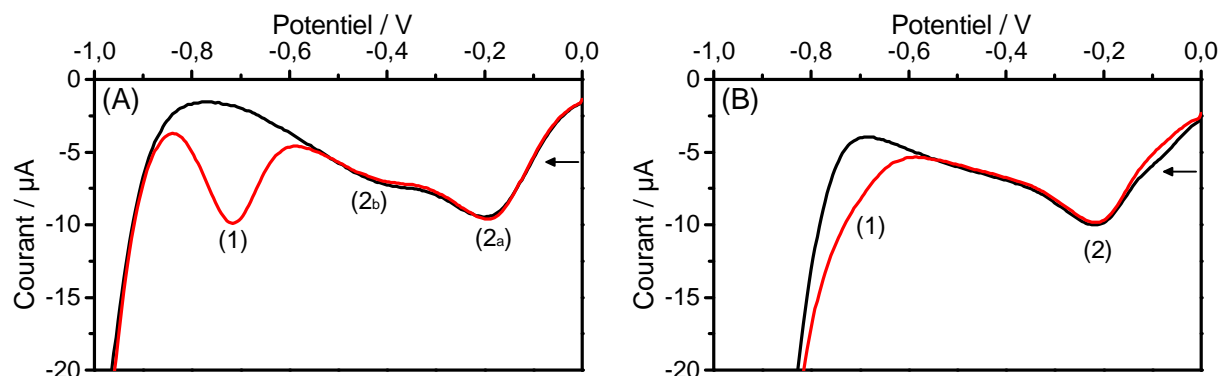


Figure IV.12. Essais de détection du NM sur électrode d'or sans dépôt (A) et avec dépôt de NPD (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge).

## Chapitre IV

Les autres dépôts de diazonium donnent des résultats plus nuancés (cf. exemple du dépôt de BrPD en Figure IV.13). Les dépôts de Cl<sub>2</sub>PD et MPD permettent d'obtenir des performances légèrement inférieures à celles obtenues avec le dépôt de BrPD tout en étant plus sensibles à l'air, l'humidité et la température. C'est pourquoi, seuls les résultats obtenus avec le BrPD seront présentés.

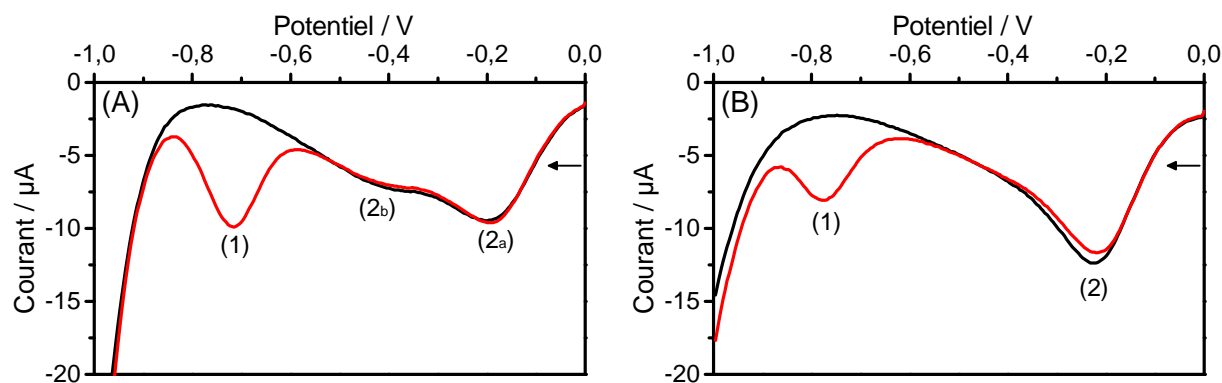


Figure IV.13. Essais de détection du NM sur électrode d'or sans dépôt (A) et avec dépôt de BrPD (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100 µM de NM (courbe rouge).

Le mur de réduction des protons est cette fois éloigné vers les potentiels plus négatifs d'environ 50 mV contrairement au dépôt de NPD. Contrairement à la fonction amine, ce phénomène peut difficilement être lié à une diminution locale de la concentration en H<sup>+</sup> à proximité de l'électrode. Il est plus probable que ce phénomène soit dû à une diminution de l'efficacité de transfert de charge lors de la réduction des protons, comme le suggère l'augmentation lente du courant en fonction du potentiel.

Concernant le signal de réduction de l'oxygène (2<sub>a</sub>), le courant du pic à -240 mV est plus intense d'environ 33 % et le second pic (2<sub>b</sub>), qui devrait être situé vers -450 mV n'est plus du tout visible. Il a été vérifié en ajoutant de l'eau oxygénée à la solution électrolytique que la majeure partie de l'eau oxygénée est réduite vers -240 mV. L'oxygène est donc réduit directement en eau en un seul pic, d'où l'augmentation d'intensité du premier pic et la disparition du second.

Sur le plan des performances de détection, l'éloignement du mur et la disparition du second pic de réduction de l'oxygène sont deux effets bénéfiques vis-à-vis de la ligne de base. En effet, la zone de potentiel d'intérêt est relativement plate, permettant *a priori* une bonne définition du pic de réduction du NM. Il en résulte une bonne répétabilité, du même ordre de grandeur que celle obtenue sans dépôt.

Le pic de réduction du NM (1) avec le dépôt de BrPD est moins intense d'environ 30 % et décalé d'environ 50 mV vers les potentiels plus négatifs. Cette différence ne peut s'expliquer uniquement par une diminution locale de la concentration en NM car la position

## Chapitre IV

du pic est également affectée. Comme pour le mur de réduction, il semblerait que l'efficacité de transfert de charge pour la réduction du NM soit moins élevée en présence du dépôt. La ligne de base est donc plus favorable mais le pic de réduction du NM est moins intense et aussi décalé que le mur de réduction.

Les conditions de dépôt du BrPD ont donc été optimisées afin d'obtenir de meilleures performances pour la détection du NM. La concentration en BrPD lors du dépôt a varié de 0,5 à 80 mM, la vitesse de balayage lors du dépôt de 25 à 250 mV/s et le nombre de cycles de 1 à 10. Des dépôts par chronoampérométrie ont également été réalisés en appliquant un potentiel de  $-100$  ou  $-500$  mV pendant 5 minutes avec une concentration en BrPD de 5 mM.

Lors des dépôts par chronoampérométrie, le courant chute très fortement dès les premières secondes pour se stabiliser à une valeur proche de 0. Les essais de détection du NM avec de tels dépôts présentent les mêmes caractéristiques que ceux présentés précédemment. Les meilleures performances ont été obtenues en effectuant 1 seul cycle de dépôt à 250 mV/s dans une solution à 40 mM de BrPD. Le voltampérogramme de dépôts ainsi que les voltampérogrammes de détection du NM par SWV sont présentés en Figure IV.14.

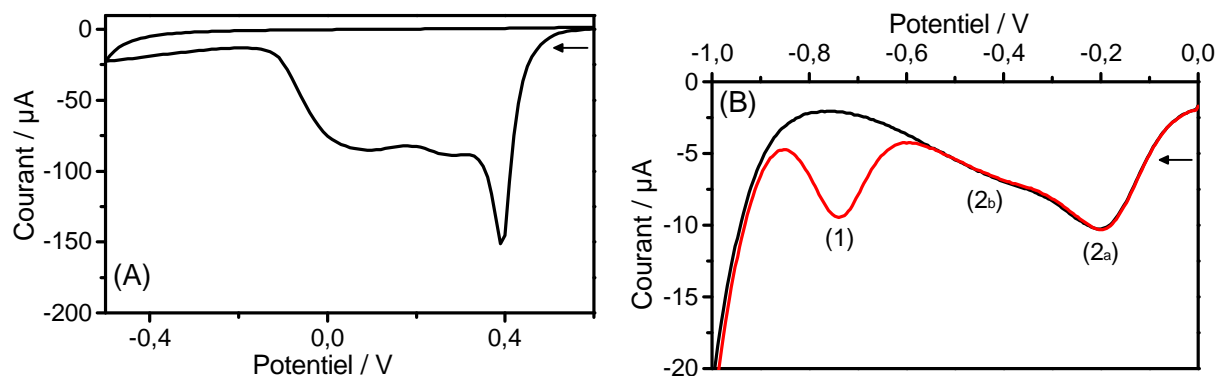


Figure IV.14. Voltampérogramme de dépôt du BrPD dans les conditions optimisées (A) et essai de détection du NM avec ce dépôt (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge).

Le comportement lors des essais de détection du NM est intermédiaire par rapport aux deux essais présentés en Figure IV.13 (électrode d'or sans dépôt et avec dépôt dans les conditions non optimisées). Le mur de réduction est un petit peu moins repoussé que précédemment et le second pic de réduction de l'oxygène (2<sub>b</sub>) est discernable, traduisant une moins bonne amélioration de la ligne de base dans la zone de potentiel où se réduit le NM. En revanche, le pic de réduction du NM (1) n'est repoussé que de 20 mV et est moins intense de seulement 10 %. Les données obtenues avec les dépôts de NPD et BrPD sur électrode d'or sont regroupées dans le Tableau IV.5.

## Chapitre IV

Tableau IV.5. Données obtenues avec les dépôts de diazonium sur l'électrode d'or avec  $[NM] = 100 \mu M$  : le potentiel de réduction de l'oxygène  $E(O_2)$ , le potentiel de réduction du NM  $E(NM)$ , le potentiel auquel débute ( $I \leq -10 \mu A$ ) le mur de réduction  $E(mur)$ , la valeur de courant résiduel au potentiel de pic du NM  $I_{rés.}(NM)$  et l'intensité de réduction du NM avec soustraction du courant résiduel  $I(NM)$ .

Electrode	$E(O_2)$	$E(NM)$	$E(mur)$	$I_{rés.}(NM)$	$I(NM)$
Or	-220 et -450 mV	-720 mV	-900 mV	-1,8 $\mu A$	-8,1 $\mu A$
NPD	-220 mV	-750 mV	-780 mV	-6,2 $\mu A$	-5,2 $\mu A$
BrPD non-optimisé	-225 mV	-770 mV	-960 mV	-2,3 $\mu A$	-5,7 $\mu A$
BrPD optimisé	-220 et -440 mV	-740 mV	-940 mV	-2,1 $\mu A$	-7,4 $\mu A$

L'optimisation des conditions de dépôts du BrPD sur or permet d'obtenir un comportement assez proche de l'électrode d'or sans dépôt. La ligne de base est plus favorable (réduction du mur repoussée et second pic de réduction de  $O_2$  moins intense) mais l'intensité du pic de réduction du NM est plus faible. La limite de détection obtenue avec l'électrode ainsi fonctionnalisée a été approchée expérimentalement en ajoutant de faibles concentrations de NM (cf. Figure IV.15).

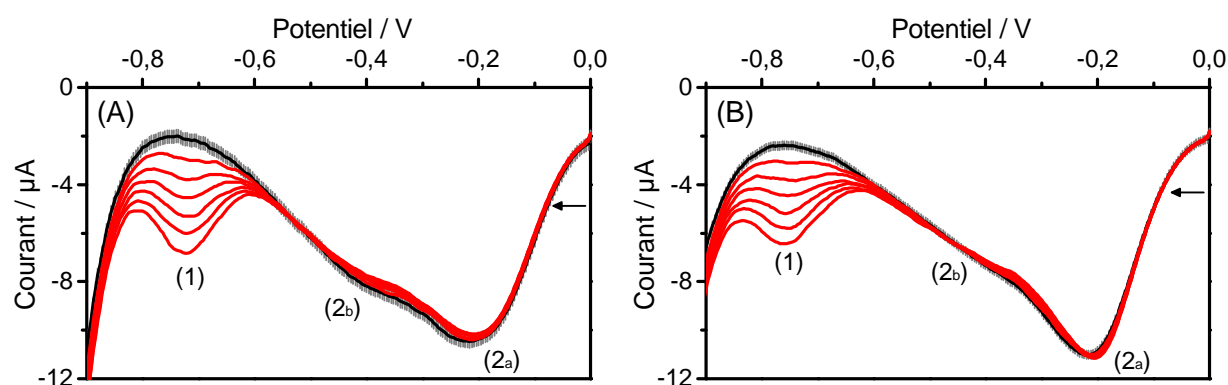


Figure IV.15. Détermination des performances de détection par ajouts de 10 à 60  $\mu M$  de NM sur électrode d'or sans dépôt (A) et avec dépôt de BrPD dans les conditions optimisées (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous.

La définition de la zone de bruit sur la mesure sans NM est la même que celle décrite au paragraphe III.2 : plus ou moins 3 fois l'écart type moyen entre -625 à -825 mV sur 10 mesures sans NM. Sans fonctionnalisation, la pente du courant en fonction de la concentration en NM est de 77,6 nA/ $\mu M$  (avec  $R^2 = 0,999$ ) avec une zone de bruit de  $\pm 250$  nA, conduisant à une LD de 3,3  $\mu M$  de NM (cf. paragraphe III.2). En présence du dépôt, la sensibilité au NM chute à 65,7 nA/ $\mu M$  (avec  $R^2 = 0,997$ ) mais avec une zone de bruit de seulement  $\pm 170$  nA. La LD est donc dégradée par la perte de sensibilité mais

améliorée par la diminution de la zone de bruit pour atteindre une valeur de 2,6  $\mu\text{M}$  de NM. Une amélioration significative de la LD d'environ 20 % a ainsi été réalisée.

Des dépôts ont également été réalisés par génération *in-situ* du diazonium à partir de l'équivalent amine. Cette méthode a permis d'étendre le nombre des précurseurs disponibles commercialement. Des amines substituées en *para* avec une chaîne alkyle ont été testées en espérant retrouver le comportement bloquant pour la réduction de l'oxygène qui avait été obtenu avec les SAM de thiols. Les dépôts des deux amines sélectionnées, la 2-(4-aminophényl)-éthanol (EtOH-ani) et la 4-héxylaniline (Hex-ani), ont été réalisés sur électrode de GC et d'or. Dans les deux cas, le courant lors du dépôt est très faible comparé à celui obtenu pendant le greffage des diazoniums non générés *in-situ*. Ce résultat est assez logique étant donné que la substitution en *para* par des groupements relativement encombrants provoque une gêne stérique qui limite la croissance d'une multicouche. De plus, les essais de détection du NM avec ces dépôts montrent un comportement très peu différent de celui obtenu sans dépôt. La présence de la chaîne alkyle sur les greffons a donc pour conséquence de limiter le dépôt plutôt que de l'organiser, ce qui est le contraire de l'effet voulu.

### IV.3.5 Caractérisations de surface

Les dépôts de BrPD sur or ont été réalisés sur des plaques dorées de 1 cm de côté afin d'être analysés par XPS. La Figure IV.16 présente les spectres des orbitales C-1s, N-1s, Br-3d et Au-4f d'un dépôt de BrPD réalisé par 5 cycles à 25 mV/s dans une solution à 5 mM de BrPD.

Le pic à 399 eV sur le spectre de l'orbitale N-1s (courbe B) correspond à la signature des liaisons azo dans la couche (cf. relations IV-10 à IV-12). Leur présence est également visible sur le spectre de l'orbitale C-1s (courbe A). En effet, le pic à 286 eV peut correspondre aux carbones des cycles aromatiques qui sont liés à un atome de brome ou à ceux liés à un atome d'azote, alors que le pic à 284 eV correspond aux autres carbones des cycles aromatiques (portant un hydrogène). Si aucune liaison azo n'était présente, le pourcentage de carbones signant à 286 eV serait de 16,7 % (1 carbone portant un brome pour 6 carbones au total), or il est de 23,7 % dans notre cas. Le surplus de signal des carbones dont l'énergie de liaison est de 286 eV est donc attribué aux carbones portant une liaison azo.

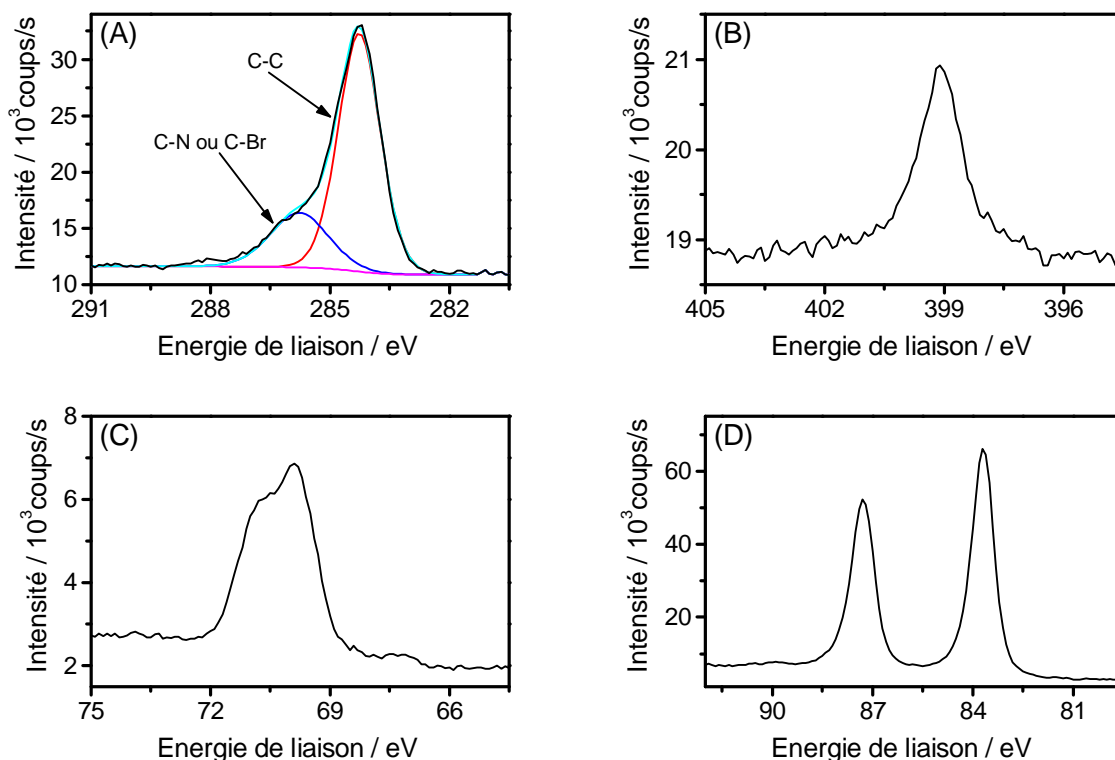


Figure IV.16. Spectres XPS des orbitales C-1s (A), N-1s (B), Br-3d (C) et Au-4f (D) d'un dépôt de BrPD réalisé sur plaque dorée par 5 cycles à 25 mV/s dans une solution de BrPD à 5 mM dans l'AcN.

Les dépôts obtenus dans les conditions initialement utilisées (5 cycles à 25 mV/s avec 5 mM de BrPD) et ceux obtenus dans les conditions optimisées (1 seul cycle à 250 mV/s avec 40 mM de BrPD) ont été comparés par XPS. Dans le cas des conditions optimisées, les pics des orbitales C-1s, N-1s et Br-3d sont beaucoup moins intenses et celui de l'orbitale Au-4f l'est beaucoup plus. Le dépôt dans les conditions optimisées est donc plus fin, ce qui est cohérent avec les comportements observés lors des essais de détection du NM par électrochimie.

Des caractérisations XPS ont également été menées sur un même dépôt avant et après essai de détection du NM par électrochimie. Les spectres XPS sont très similaires et confirment que la couche n'évolue pas pendant l'essai de détection, ce qui est cohérent avec le fait que les mesures par SWV sont répétables d'un balayage à l'autre.

### IV.3.6 Conclusions

Des dépôts de différents précurseurs diazonium ont été réalisés sur électrode de GC et d'or par greffage électrochimique. Les dépôts ont été caractérisés par XPS ce qui a permis de révéler la présence de liaison azo dans la couche. Après optimisation des conditions de dépôts, le BrPD sur or permet d'obtenir les meilleures performances en détection du NM. Le signal de réduction de l'oxygène est plus fin et le mur repoussé vers des

potentiels plus négatifs comparé à la mesure sur électrode d'or non-fonctionnalisée. En revanche, le pic de réduction du NM est légèrement moins intense et décalé vers des potentiels plus négatifs. La LD (2,6  $\mu\text{M}$ ) est donc améliorée d'environ 20 % avec ce dépôt comparée à celle obtenue sans dépôt. Cette amélioration est significative mais reste insuffisante vis-à-vis de l'objectif fixé (environ 1  $\mu\text{M}$ ).

### IV.4 Dépôts de porphyrines et phtalocyanines

Les porphyrines et phtalocyanines sont des macrocycles totalement  $\pi$ -conjugués dont les structures sont présentées en Figure IV.17. Elles sont constituées de 4 unités pyrrol reliées entre elles par leur site  $\alpha$  avec un carbone  $\text{sp}^2$  pour les porphyrines ou un azote pour les phtalocyanines. Diverses substitutions peuvent être réalisées sur ces macrocycles en fonction des précurseurs utilisés lors de leur synthèse.

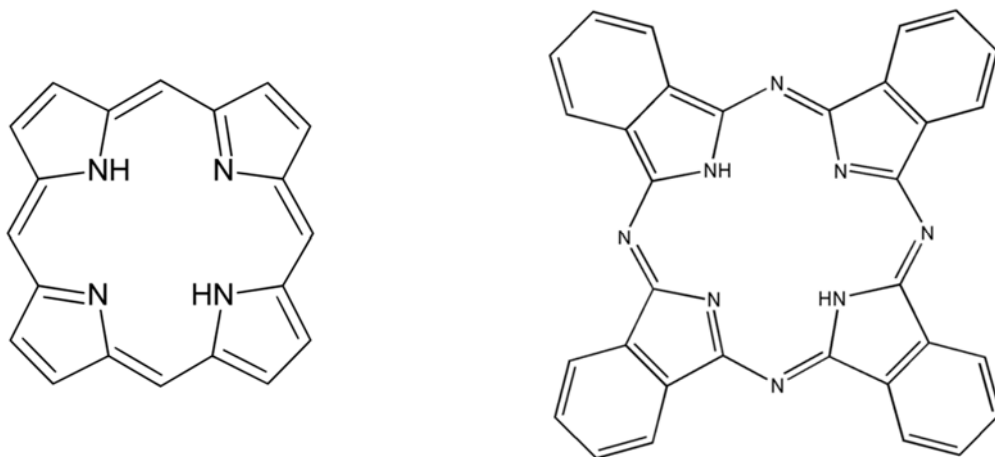


Figure IV.17 Structure d'une porphyrine (gauche) et d'une phtalocyanine (droite) toutes deux non substituées et sans métal central.

La cavité formée entre les quatre azotes des noyaux pyrrol est un bon site de complexation pour les métaux de transition. La présence d'un ion métallique dans la cavité du macrocycle constitue un excellent site réactionnel pour des transformations électrochimiques. Les seuls travaux publiés traitant de détection électrochimique du NM ont été réalisés par fonctionnalisation de l'électrode de travail avec des molécules de la famille des porphyrines, généralement avec le fer comme atome central [68,131-133]. Parmi les précurseurs pouvant répondre à notre besoin, nous avons choisi trois tétraphénylporphyrines, avec ou sans métal central (FeTPP, CoTPP et  $\text{H}_2\text{TPP}$ ). De plus, ces deux familles de molécules ont également été utilisées pour la détection électrochimique des nitroaromatiques [68,93,94] avec notamment la phtalocyanine de nickel tétrasulfonagée (NiTSPc) qui sera également étudiée. En complément, une phtalocyanine de fer tétrasulfonagée (FeTSPc) a aussi été testée.



Le problème majeur avec ce type de fonctionnalisation est que la réduction de l'oxygène est également électrocatalysée par le métal central de ces molécules [174-177]. Le courant de réduction de l'oxygène est donc plus important et la perturbation qu'il engendre est probablement plus gênante pour la détection du NM.

La fonctionnalisation de l'électrode par des porphyrines ou phtalocyanines peut être réalisée de plusieurs façons : par greffage covalent par un intermédiaire thiol [174] ou diazonium [178-180], par électro-polymérisation [68,181,182] ou encapsulation dans une matrice électro-polymérisée [183], par physisorption [57,177,184] ou encore par électro-dépôt [94,185-188]. Trois de ces méthodes ont été testées : la physisorption pour la FeTPP, la CoTPP et la H<sub>2</sub>TPP, l'électro-dépôt pour la NiTSPc et le co-dépôt dans une matrice polymère pour la FeTSPc.

### IV.4.1 Physisorption de tétraphénylporphyrines

Des dépôts de tétraphénylporphyrines (TPP) ont été réalisés sur électrode de GC et d'or. Les électrodes ont été polies et prétraitées selon les protocoles décrits au paragraphe II.3.3.3. Trois précurseurs porphyrines ont été utilisés sans purification préalable (pureté comprises entre 93 et 99 %) : la TPP non substituée (H<sub>2</sub>TPP), la TPP avec un ion fer en son centre (FeTPP) et celle avec un ion cobalt (CoTPP). Elles ont chacune été dissoutes à hauteur de 1 mM dans du chloroforme (pureté > 99,8 %) et les dépôts ont été effectués par simple immersion de l'électrode toute la nuit ( $\approx$  18 heures) dans cette solution. Pendant cette phase d'immersion, les molécules de TPP s'adsorbent sur l'électrode par physisorption. L'électrode est ensuite rincée avec du chloroforme puis avec de l'eau avant d'être utilisée pour un essai de détection du NM. Les trois précurseurs permettant d'obtenir des résultats similaires, seuls les voltampérogrammes obtenus avec le dépôt de CoTPP sont présentés (cf. Figure IV.18). L'oxygène dissous a été éliminé par bullage d'argon pour se focaliser sur la réduction du NM.

Sur électrode d'or, le dépôt a pour effet de décaler le mur de réduction des protons de quelques dizaines de mV vers les potentiels moins négatifs. Ceci provient certainement d'une augmentation de l'efficacité du transfert de charge pour la réduction des protons car il n'y a aucune raison qu'une augmentation locale de la concentration en H<sup>+</sup> soit créée par la fonctionnalisation. De même, sur électrode de GC, le début du mur de réduction des protons devient visible vers -1,1 V avec la fonctionnalisation alors qu'il n'apparaît pas sur électrode de GC sans dépôt et ce, même en balayant jusqu'à -1,5 V.

Sur électrode de GC, le pic noté (2) vers -0,2 V est beaucoup plus intense avec dépôt de CoTPP. Ce pic est attribué à la réduction de l'oxygène dissous résiduel. L'augmentation de son intensité avec le dépôt est normale étant donné que ces



## Chapitre IV

fonctionnalisations catalysent la réduction de l'oxygène. Par contre, le pic de l'oxygène résiduel (2) est identique sur électrode d'or, que ce soit avec ou sans dépôt. Ceci indique que la quantité de CoTPP déposée sur or est moins importante que celle déposée sur GC. Ce résultat semble logique car ces porphyrines n'ont pas d'affinité particulière pour les surfaces métalliques comme l'or alors qu'elles interagissent par  $\pi$ -stacking avec le GC, la surface de celui-ci étant majoritairement composée de carbones hybridés  $sp^2$  [189].

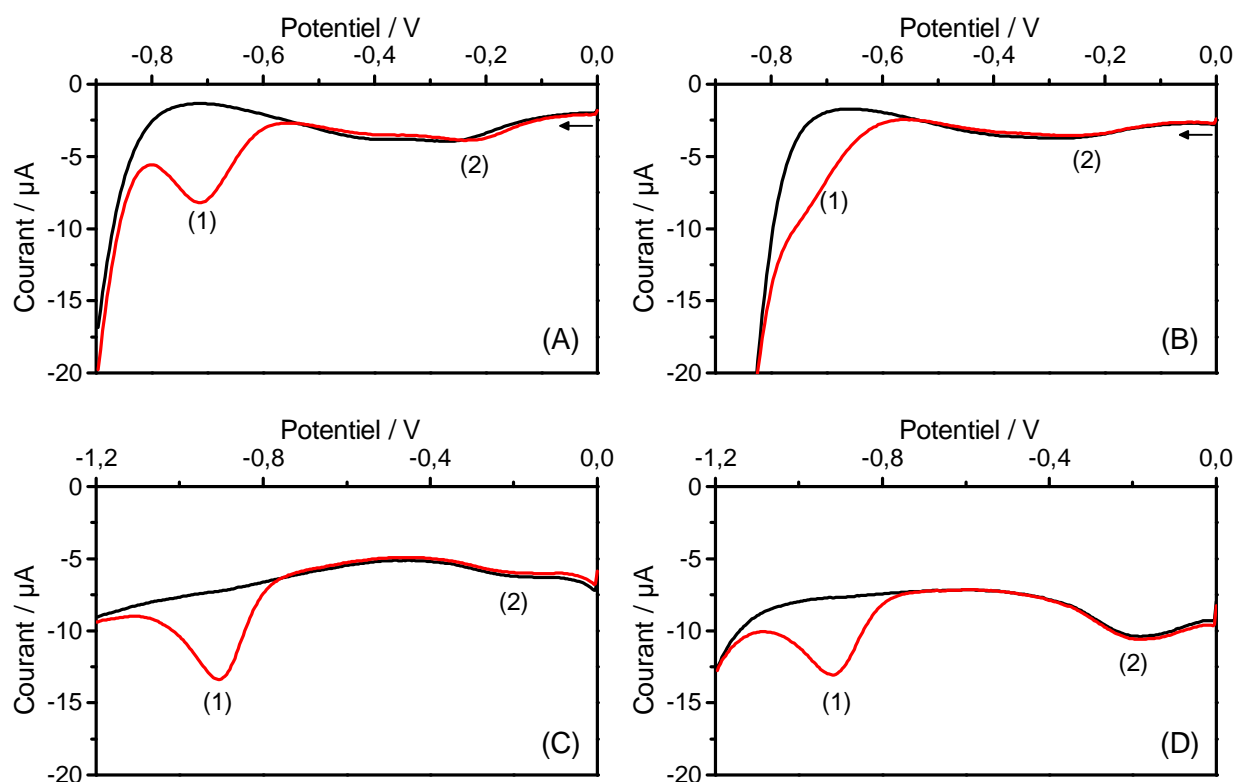


Figure IV.18. Essais de détection du NM sur électrode d'or sans dépôt (A), électrode d'or avec dépôt de CoTPP (B), électrode de GC sans dépôt (C) et électrode de GC avec dépôt de CoTPP (D). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en l'absence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge).

Concernant la réduction du NM avec ces dépôts, le pic de réduction noté (1) est très peu modifié sur électrode de GC, il est seulement décalé de 10 mV vers des potentiels plus négatifs et il est moins intense d'environ 10 %. Sur électrode d'or, le pic de réduction du NM (1) est très mal défini car très proche du mur de réduction. En faisant une soustraction de ligne de base, on retrouve cependant un pic bien défini, légèrement décalé et 10 % moins intense par rapport à la même expérience sur or sans dépôt.

La modification des comportements de la réduction des protons et de celle de l'oxygène permet d'affirmer qu'un dépôt a eu lieu sur les deux électrodes par physisorption, avec une quantité déposée plus importante sur GC que sur or. Cependant, la ligne de base ainsi que le signal de réduction du NM ne sont pas plus favorables qu'avec les électrodes

non-fonctionnalisées. La physisorption de TPP ne permet donc pas d'obtenir de meilleures performances pour la détection du NM, même sous atmosphère inerte.

### IV.4.2 Electro-dépôt de phtalocyanine de nickel

Une autre méthode de dépôt a été envisagée pour la phtalocyanine de nickel tétrasulfonagée (NiTSPc). Cette molécule est en effet connue pour s'électro-déposer sur l'électrode de travail par l'intermédiaire de ponts O–Ni–O entre les macrocycles. Ces liaisons sont formées par les radicaux HO<sup>•</sup> générés lors de l'oxydation des ions hydroxyde en oxygène [188,190]. Les groupements sulfonates ne sont présents sur la molécule que pour la rendre soluble en milieu aqueux et ne participent pas au mécanisme d'électro-dépôt. Les électrodes de GC et d'or ont été utilisées après avoir été polies et prétraitées selon les protocoles décrits au paragraphe II.3.3.3. Le précurseur NiTSPc (pureté : 97 %) a été dissous à hauteur de 2 mM dans une solution aqueuse contenant 0,1 M de NaOH (pH 13). Les dépôts ont été réalisés par l'application de 60 cycles de potentiel de 0 à 0,9 V pour le GC et de 0,3 à 1 V pour l'or avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

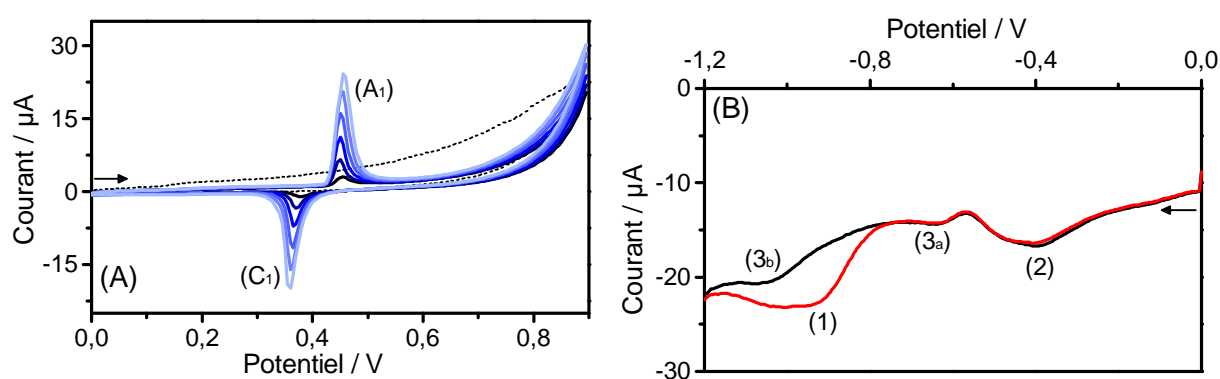


Figure IV.19. (A) : Voltampérogrammes d'électro-dépôt de NiTSPc sur électrode de GC. Cycle 1 en pointillés, cycles 10, 20, 30, 40, 50 et 60 en dégradé de bleu (foncé vers clair). (B) : Essai de détection du NM avec cette fonctionnalisation. Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge).

La Figure IV.19 présente un exemple d'électro-dépôt de NiTSPc sur GC ainsi que l'essai de détection du NM par SWV obtenu avec cette fonctionnalisation. Le couple de pics (A<sub>1</sub>) et (C<sub>1</sub>) centré à 400 mV lors de la formation de la couche correspond au couple redox du nickel Ni(III) / Ni(II) qui est déposé sur l'électrode [188]. La croissance de ces deux pics ainsi que l'augmentation du courant du mur d'oxydation au fur et à mesure des cycles de dépôt sont le signe de la croissance de la couche.

La ligne de base avant l'injection de NM est relativement chaotique (non montré sur la figure) et elle se stabilise après environ 20 à 30 mesures. Le pic vers -0,4 V, attribué à la réduction de l'oxygène et noté (2), ainsi que deux nouveaux pics vers -0,63 et -1,05 V notés (3<sub>a</sub>) et (3<sub>b</sub>) diminuent fortement d'intensité au cours de cette stabilisation. La réduction du NM

## Chapitre IV

n'est pas améliorée par la fonctionnalisation : son pic noté (1) est relativement proche d'un pic (3<sub>b</sub>) et son intensité est du même ordre de grandeur que sur électrode sans dépôt.

L'évolution du dépôt au cours de l'essai de détection a été étudiée *via* le suivi du couple redox Ni(III) / Ni(II) en solution aqueuse basique avant et après l'essai (cf. Figure IV.20). Le signal réversible (A<sub>1</sub>) et (C<sub>1</sub>) observé auparavant vers 400 mV a totalement disparu, indiquant la destruction du dépôt. Les deux nouveaux pics (3<sub>a</sub>) et (3<sub>b</sub>) sur la Figure IV.19 (B) sont probablement dus à la réduction des ponts O–Ni–O ou à la réduction d'une double liaison du macrocycle.

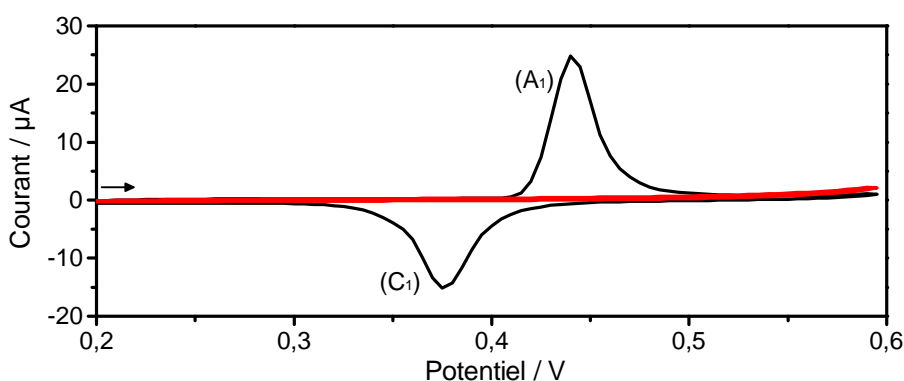


Figure IV.20. Mesure par CV du couple redox du nickel avant (noir) et après (rouge) essai de détection du NM. Mesures réalisées en solution aqueuse basique (NaOH 0,1 M) de 0,2 à 0,6 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Sur électrode d'or, le dépôt n'est pas possible si la couche d'oxyde de surface de l'électrode est réduite à chaque cycle. C'est pour cette raison que le dépôt a été effectué à un potentiel toujours supérieur à 0,3 V. Lors des cycles de dépôt, les pics du couple Ni(III) / Ni(II) apparaissent ainsi que l'augmentation du courant du mur d'oxydation, preuve de la formation de la couche (non montré).

Lors des essais de détection du NM (cf. Figure IV.21 (A)), le balayage de potentiel en réduction a une nouvelle fois pour effet de détruire le dépôt, comme pour la fonctionnalisation du GC. Un pic vers -0,74 V noté (3) est observé sur la ligne de base, avec un comportement similaire à celui observé à -1,05 V sur GC (pic (3<sub>b</sub>) sur la Figure IV.19 (B)) : diminution d'intensité au cours des premières mesures puis stabilisation. Il est de plus situé quasiment au même potentiel que le pic de réduction du NM, rendant l'exploitation de celui-ci très difficile. Comme avec le dépôt sur électrode de GC, le signal réversible (A<sub>1</sub>) et (C<sub>1</sub>) du couple Ni(III) / Ni(II) n'est plus du tout observé après l'essai de détection du NM, confirmant la destruction du dépôt au cours de l'expérience (cf. Figure IV.21 (B)).

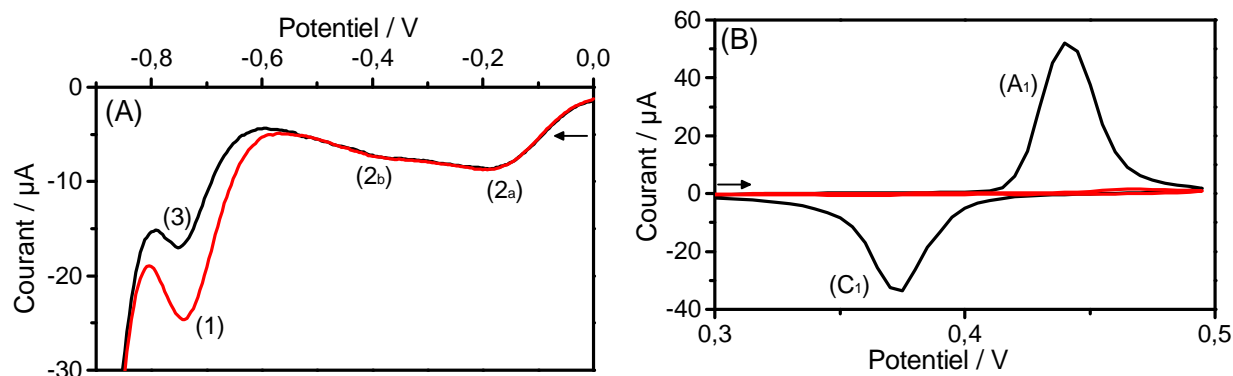


Figure IV.21. (A) : Essai de détection du NM avec un dépôt de NiTSPc sur électrode d'or. Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge). (B) : Mesure par CV du couple redox du nickel avant (noir) et après (rouge) essai de détection du NM. Mesures réalisées en solution aqueuse basique (NaOH 0,1 M) de 0,3 à 0,5 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

L'électro-dépôt de NiTSPc a été réalisé sur électrode d'or et de GC. La présence d'une couche électroactive de NiTSPc est confirmée par le signal réversible du couple Ni(III) / Ni(II) centré vers 0,4 V en solution basique. Cependant, la ligne de base est très peu répétable et un pic parasite est situé très proche du pic de réduction du NM. De plus, ce dernier ne présente pas une intensité de courant supérieure à celle obtenue sans dépôt. Les fonctionnalisations étudiées ici ne présentent donc pas d'amélioration de performances pour la détection du NM.

### IV.4.3 Co-dépôt de phthalocyanine de fer avec une matrice chitosan

Une dernière voie de fonctionnalisation a été explorée pour le dépôt d'une phthalocyanine de fer tétrasulfonée (FeTSPc). Comme pour la NiTSPc, les groupements sulfonates servent uniquement à augmenter la solubilité dans l'eau de la molécule. Le dépôt a cette fois été réalisé en dispersant les molécules de FeTSPc dans une matrice polymère : le chitosan. La FeTSPc (pureté : 80 % ; concentration finale : 2 mM) et le chitosan (environ  $5 \cdot 10^5$  Da ; concentration finale : 10 g/L) sont mélangés à l'état solide puis de l'eau est ajoutée. Le pH de la solution est ensuite abaissé pour permettre au chitosan de se solubiliser car seule la forme acide est soluble ( $\text{pK}_\text{A} = 6,3$ ). La solution obtenue est très colorée et exempte de particules solides visibles. Enfin, la fonctionnalisation est réalisée en déposant 5  $\mu\text{L}$  de cette solution sur la surface d'une électrode en or (polie et prétraitée selon le protocole décrit au paragraphe II.3.3.3) et en laissant sécher celle-ci 1 heure à l'air libre. Une fois sec, le dépôt est visible à l'œil nu et recouvre toute la surface d'or. L'électrode est ensuite rincée à l'eau et utilisée pour un essai de détection du NM.

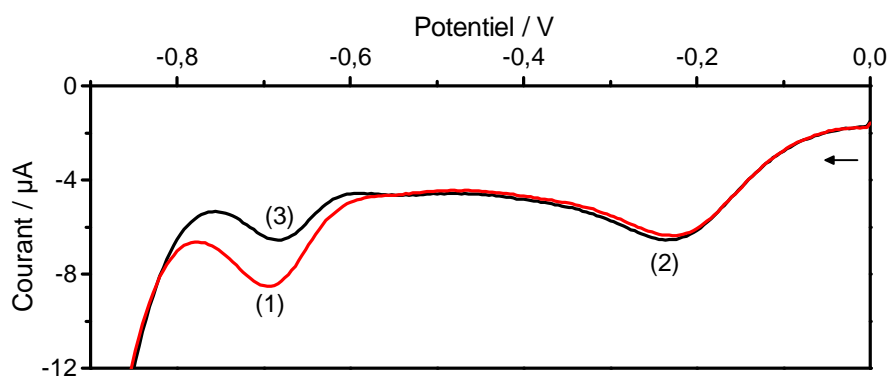


Figure IV.22. Essai de détection du NM avec une électrode d'or recouverte d'un co-dépôt de FeTSPc dans une matrice chitosan. Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge).

Un essai de détection du NM réalisé avec cette fonctionnalisation est présenté en Figure IV.22. La ligne de base obtenue est assez proche de celle obtenue avec l'électro-dépôt de NiTSPc sur électrode d'or. Notamment, on retrouve un pic vers  $-0,7\text{ V}$  noté (3) qui se situe donc au même potentiel que celui de la réduction du NM noté (1). De plus, l'intensité de ce pic diminue avec le nombre de balayages jusqu'à se stabiliser au bout d'une dizaine de mesure. Le courant de réduction du NM (1) ainsi que celui de l'oxygène (2) sont peu intenses comparés à l'électrode d'or sans dépôt.

Un dépôt de chitosan sans FeTSPc a permis d'obtenir le même voltampérogramme que celui présenté en Figure IV.22 à l'exception de la présence du pic (3). L'atténuation du courant de réduction de l'oxygène et du NM est de ce fait due uniquement à la difficulté pour ces espèces de diffuser à travers la membrane chitosan. Il apparaît donc que la FeTSPc n'a aucun effet électrocatalytique avec ces conditions de dépôt.

Comme pour les deux autres voies de fonctionnalisation de l'électrode par des porphyrines ou phtalocyanines, cette fonctionnalisation ne permet pas d'obtenir d'améliorations des performances pour la détection du NM dans ces conditions de dépôt.

## IV.5 Conclusions

Diverses voies de fonctionnalisation de l'électrode de travail ont été réalisées pour améliorer les performances de détection du NM. De telles améliorations peuvent être atteintes soit en augmentant le courant dû à la réduction du NM, soit en rendant plus favorable la ligne de base, par diminution du courant résiduel et de la zone de bruit.

Le dépôt de SAM de thiols sur électrode d'or a permis de supprimer le signal de réduction de l'oxygène. Cependant, le potentiel auquel a lieu la réduction du NM a été décalé vers des valeurs plus négatives, se situant dans le mur de réduction des protons. De plus, la

## Chapitre IV

---

SAM de thiols se désorbe par réduction de la liaison Au-S à ces mêmes valeurs de potentiel. Le même type de comportement est obtenu en déposant une SAM de thiols sur électrode de cuivre. Cependant, l'imperfection de l'état de surface du cuivre ne permet pas d'obtenir une couche aussi dense que sur or. Le pic de réduction du NM y est donc moins atténué mais le courant résiduel est élevé et la réduction de l'oxygène reste visible. Les SAM de thiols ont donc bien rempli leur rôle de couche passivante pour la réduction de l'oxygène. Cependant, la réduction de NM est également affectée et les performances ne sont donc pas améliorées comparées à celles obtenues sur électrode sans dépôt. Cette fonctionnalisation pourra toutefois se révéler utile pour la détection d'analytes qui se réduisent à un potentiel moins négatif que le NM, comme le TNT par exemple.

Le greffage électrochimique de sels de diazonium a été utilisé pour modifier l'électrode car la liaison formée est connue pour être plus solide que celle formée par chimisorption de thiols. Parmi les précurseurs testés, le dépôt de BrPD sur électrode d'or permet d'obtenir les meilleures performances en détection. Le signal de réduction de l'oxygène est plus intense mais également plus fin, avec notamment la disparition du second pic. Le mur de réduction est décalé vers des potentiels plus négatifs, ce qui laisse une ligne de base favorable dans la zone de potentiel où se réduit le NM. Néanmoins, le pic de réduction du NM est moins intense et légèrement décalé en direction du mur de réduction. Une LD de 2,6  $\mu\text{M}$  est toutefois obtenue avec cette fonctionnalisation, notamment grâce à la ligne de base plus répétable et donc à une zone de bruit inférieure.

Le dépôt de porphyrines et phtalocyanines a également été exploré. Ces fonctionnalisations ont été utilisées dans la littérature pour améliorer les performances de détection du NM ou des nitroaromatiques mais présentent l'inconvénient de catalyser également la réduction de l'oxygène dissous. Aucune des trois méthodes de dépôts utilisées pour ce type de molécules (physisorption, électro-dépôt et co-dépôt avec une matrice polymère) n'a permis d'obtenir de meilleurs résultats que l'électrode non-fonctionnalisée. Une optimisation des conditions de dépôt et/ou du choix des précurseurs utilisés pourraient toutefois permettre d'atteindre une amélioration de la sensibilité au NM.

Toutes les voies de fonctionnalisation mises en œuvre jusque-là n'ont pas permis d'améliorer suffisamment la LD. Seul le dépôt de BrPD sur électrode d'or a permis une diminution de la LD de 20 % pour atteindre 2,6  $\mu\text{M}$  de NM. Ce gain est cependant insuffisant pour atteindre l'objectif fixé à 1  $\mu\text{M}$  et ne permet pas de justifier la mise en œuvre de ce procédé. Les essais de détection de vapeurs de NM réalisés avec Nébulex ont donc été effectués avec une électrode d'or non-fonctionnalisée.

---

# **Chapitre V**

## **Détection de vapeurs de nitrométhane avec Nébulex**

L'objectif de ce travail est de montrer la faisabilité de la détection de vapeurs de nitrométhane (NM) avec le dispositif Nébulex. C'est le système simple et robuste décrit dans le chapitre III qui a été mis en œuvre, la fonctionnalisation d'électrodes présentée dans le chapitre IV n'ayant pas apporté d'améliorations suffisamment significatives des performances. Afin de transposer ce système dans Nébulex, les électrodes classiques de laboratoire ont été remplacées par un système plus compact : les électrodes imprimées (SPE pour *screen-printed electrode*). Des essais préliminaires ont d'abord été menés pour évaluer : i) Les performances en termes de sensibilité et de répétabilité de ces SPE, ii) la faisabilité de la détection en continu du NM par électrochimie en solution, iii) la faisabilité de détection de vapeurs de NM avec un système simple de bullage et iv) l'évaluation de la quantité de vapeurs générées et le rendement de solubilisation du NM avec le dispositif Nébulex. Finalement, la dernière étape a consisté à intégrer la SPE au prototype Nébulex. L'électrode n'a pas été placée directement dans la cuve de nébulisation mais dans une cellule de mesure alimentée en boucle fermée de la solution nébulisée. Ce montage expérimental a permis de réaliser des essais de détection de vapeurs calibrées de NM mais également des essais de détection en conditions réelles en aspirant l'air ambiant d'un local de 32 m<sup>3</sup> dans lequel a été déposée une faible quantité de NM.

### V.1 Performances et répétabilité des SPE

Les électrodes classiques de laboratoire étant trop encombrantes pour être intégrées au dispositif Nébulex, une autre solution a dû être envisagée. Les SPE présentent plusieurs avantages en considérant les contraintes imposées par le fonctionnement du dispositif :

- leur encombrement est très faible : les trois électrodes sont imprimées sur une plaque de 34 mm de longueur, 10 mm de largeur et 0,5 mm d'épaisseur ;
- leurs caractéristiques sont adaptées : les électrodes sont toutes sur une même surface de 8 mm de diamètre, pouvant être facilement exposée à la solution électrolytique ;
- elles offrent une connectique rapide : un connecteur spécial est utilisé simplement en *plug-and-play* pour relier la SPE au potentiostat ;
- elles ont un caractère consommable : les SPE sont peu coûteuses ( $\approx 2$  euros/unité) et peuvent être utilisées à usage unique (mais peuvent toutefois servir pour une série de mesures), ce qui évite les problèmes de contamination entre plusieurs séries de mesures ;



Avant d'utiliser ces électrodes pour la détection de vapeurs avec Nébulex, nous avons d'abord évalué leurs performances. La contre électrode en platine ne pose pas de problème de stabilité et n'a pas besoin d'être étudiée. En revanche, la reproductibilité de l'électrode de référence est cruciale, d'autant plus que c'est une pseudo-référence. Les performances ainsi que la répétabilité de l'électrode de travail en or ont également été étudiées par voltampérométrie cyclique (CV) avec le couple ferri-ferrocyanure, puis pour la détection du NM avec les paramètres optimisés de voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV, cf. paragraphe III.1.3).

### V.1.1 Répétabilité de la pseudo-électrode de référence de la SPE

Une électrode de référence est constituée d'un couple redox idéalement non-polarisable, c'est-à-dire que le potentiel de la réaction ne varie pas sur une gamme de courant étendue. Ce couple redox doit aussi être idéalement réversible, de sorte que son potentiel standard peut être déterminé par la relation de Nernst (relation II-3). Dans le cas des SPE utilisées, l'électrode de référence est une pseudo-référence en argent, c'est-à-dire qu'elle n'est pas en équilibre avec une solution invariante. Le sel support utilisé dans notre solution électrolytique étant le KCl, c'est le couple Ag/AgCl KCl 1M ( $E = 244 \text{ mV} / \text{ENH}$  [141]) qui fixe le potentiel de l'électrode. Afin d'améliorer la stabilité du potentiel de référence, l'argent a été recouvert d'une couche de chlorure d'argent par dépôt anodique.

Le dépôt d'AgCl a été réalisé en imposant une différence de potentiel de +1,4 V entre la pseudo-électrode de référence de la SPE (agissant ici en électrode de travail) et un fil de platine (servant à la fois de contre électrode et d'électrode de référence), la solution électrolytique étant du KCl à 1 M dans l'eau. Le chronoampérogramme obtenu présente une décroissance du courant en fonction du temps et une couche noire apparaît sur l'argent dès les premières secondes d'électrolyse, preuve du dépôt d'AgCl. La répétabilité du potentiel de référence de SPE ainsi modifiées a été évaluée en mesurant la différence de potentiel entre plusieurs SPE et une électrode de référence de laboratoire Ag/AgCl KCl 3M à double jonction supposée stable ( $E = 210 \text{ mV} / \text{ENH}$ , donnée fabricant). Une différence de potentiel moyenne de  $35 \pm 2 \text{ mV}$  a été mesurée sur 5 SPE, ce qui est très proche des 34 mV attendus en comparant les potentiels des couples Ag/AgCl KCl 1 M et Ag/AgCl KCl 3 M. De plus l'écart type est nettement plus faible que celui obtenu avant dépôt de AgCl ( $\pm 19 \text{ mV}$ ) et il est inférieur à l'incrément de potentiel de 4 mV utilisé pour la détection du NM par SWV.

### V.1.2 Performances par étude du couple ferri-ferrocyanure en voltampérométrie cyclique

L'électrode de travail de la SPE est en or mais contient également des résidus de l'encre utilisée lors de l'impression. Un polissage mécanique pour nettoyer la surface de l'électrode de travail n'est pas envisageable dans ce cas. Les performances en détection ont donc été contrôlées par comparaison avec l'électrode classique de laboratoire.

Une première comparaison a été réalisée en étudiant par voltampérométrie cyclique le couple redox du ferri-ferrocyanure à 1 mM dans la solution électrolytique tamponnée à pH 7,5. La courbe de variations de densité de courant en fonction du potentiel est représentée en Figure V.1 (les deux électrodes ayant des surfaces différentes). L'électrode Ag/AgCl KCl 3 M double jonction est utilisée en référence dans les deux cas afin de pouvoir comparer spécifiquement l'électrode de travail.

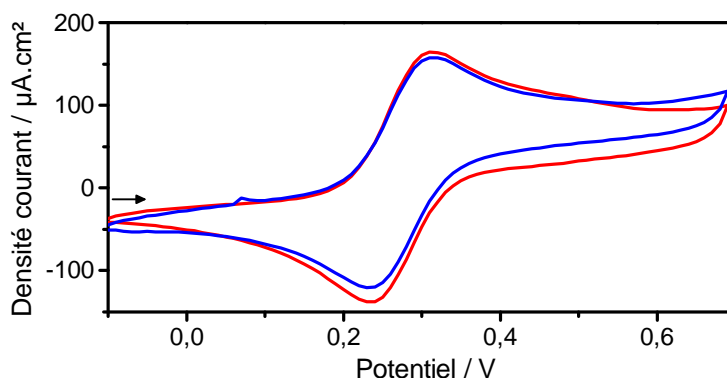


Figure V.1. Voltampérométrie cyclique du couple ferri-ferrocyanure à 1 mM dans une solution tamponnée à pH 7,5 sur électrode d'or de laboratoire (rouge) et sur SPE (bleu). Mesure à 100 mV/s avec une électrode de référence Ag/AgCl KCl 3 M double jonction dans les deux cas.

Ce graphique montre que les deux électrodes ont des caractéristiques similaires : i) le signal redox est situé exactement au même potentiel avec un écart de 70 mV entre les pics, traduisant un transfert de charge presque idéal dans les deux cas et ii) les densités de courant mesurées sont quasiment identiques.

### V.1.3 Répétabilité et performance en détection du nitrométhane

Des essais de détection du NM ont également été réalisés avec les SPE afin d'en déterminer les performances en sensibilité et en reproductibilité d'une électrode à l'autre. Pour ce faire, plusieurs mesures par SWV ont été réalisées sans NM pour évaluer la ligne de base, puis 5 ajouts correspondant chacun à une augmentation de la concentration en NM de 200  $\mu\text{M}$  ont été effectués. La Figure V.2 présente un exemple de voltampérogrammes obtenus avec une même SPE.

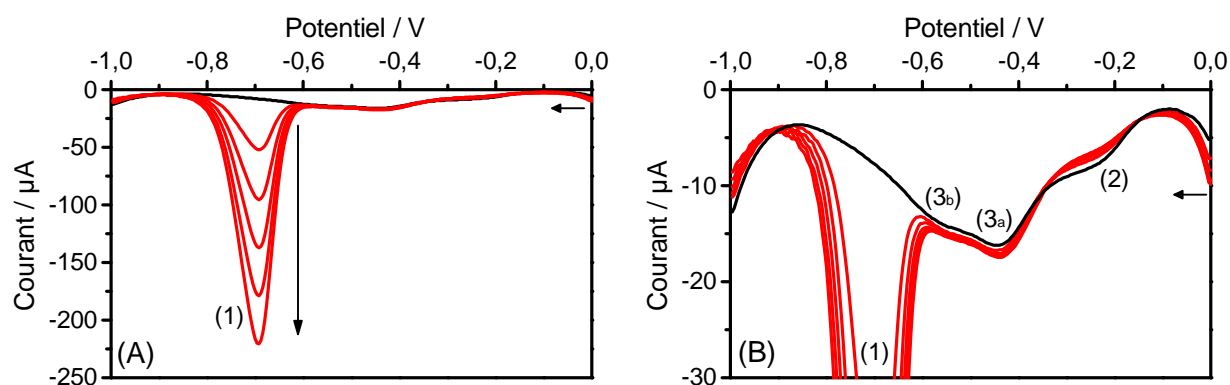


Figure V.2. Exemple de voltampérogrammes obtenus avec une SPE en pleine échelle (A) et avec échelle recentrée sur la mesure à blanc (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous avec des concentrations en NM de 0 à 1000  $\mu\text{M}$  par pas de 200  $\mu\text{M}$ .

La ligne de base (courbe noire sur la Figure V.2 (B)) n'a pas exactement la même allure que celle obtenue avec un système classique d'électrodes de laboratoire (comparer à la Figure III.6 par exemple). En effet, le pic de l'oxygène noté (2) vers  $-220$  mV est assez peu intense alors que deux pics larges et légèrement plus intenses notés (3<sub>a</sub>) et (3<sub>b</sub>) apparaissent vers  $-430$  et  $-600$  mV. Ces deux pics ont été obtenus avec toutes les SPE testées ainsi qu'avec les SPE dont l'électrode de travail est en carbone vitreux. Ces signaux sont donc attribués à l'encre résiduelle utilisée lors de la fabrication des électrodes et aucune des procédures de nettoyage mises en œuvre n'a permis de les éliminer totalement.

Ce même essai a été reproduit avec 12 SPE différentes afin d'établir une moyenne statistique significative. La position du maximum du pic de réduction du NM (1) a été déterminée en moyenne à  $-695$  mV avec un écart type de  $\pm 4$  mV. Cette déviation de potentiel de pic est légèrement supérieure à celle mesurée pour la répétabilité de la pseudo-référence de la SPE. Cet écart peut être attribué à une légère variation d'efficacité de transfert de charge pour la réduction du NM entre les différentes SPE. La valeur du courant au potentiel de réduction du NM sur la mesure à blanc est très répétable entre deux mesures pour une même SPE. Cependant, la reproductibilité entre SPE est faible avec une déviation standard relative d'environ 23 %. Cette variation n'est pas gênante dans un premier temps, le courant étant stable pour une même SPE, mais elle devra être considérée pour l'automatisation de la mesure dans Nébulex.

La pente du courant en fonction de la concentration en NM est en moyenne de  $-204 \pm 9$  nA/ $\mu\text{M}$  (soit une déviation standard relative de 4,5 %). Ainsi, la sensibilité des SPE au NM est environ 2,6 fois plus élevée que celle de l'électrode classique de laboratoire (pente =  $-78$  nA/ $\mu\text{M}$ , voir paragraphe III.2). Une partie de cet écart peut être expliquée par la différence d'aire des électrodes de travail mais les SPE restent tout de même plus sensibles d'un facteur 1,5 lorsque ce paramètre est normalisé. La SPE n'étant pas polie mécaniquement, il est fort probable qu'elle soit plus rugueuse (avec donc une surface réelle

de l'électrode plus grande) mais cette hypothèse n'est pas cohérente avec la CV du ferri-ferrocyanure présentée en Figure V.1 où les deux électrodes présentent un pic d'intensité équivalente. L'hypothèse la plus vraisemblable est que l'augmentation de la sensibilité provient d'un effet électrocatalytique lors de la réduction du NM, certainement dû aux impuretés incorporées dans l'électrode de travail en or des SPE (dont l'encre résiduelle).

### V.1.4 Conclusions

Les SPE ont été évaluées en termes de performance et répétabilité et sont un bon moyen de substitution du système classique à trois électrodes :

- l'encombrement est fortement réduit et l'intégration dans le prototype Nébulex est d'autant plus facile à envisager ;
- une fois recouverte d'un dépôt de AgCl, la pseudo-électrode de référence est stable avec une déviation de  $\pm 2$  mV par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl KCl 3 M double jonction et une variation de la position du pic du NM de seulement  $\pm 4$  mV entre différentes SPE ;
- la sensibilité au NM (pente de la densité de courant en fonction de la concentration) est plus élevée d'un facteur 1,5 par rapport à celle obtenue avec une électrode de travail de laboratoire et elle est très répétable d'une SPE à l'autre (déviations standard relatives de 4,5 % sur 12 SPE).

## V.2 Tests préliminaires avant intégration dans Nébulex

Avant d'intégrer les SPE au prototype Nébulex, plusieurs essais préliminaires ont été réalisés afin d'en valider la faisabilité : le test des SPE en régime continu de balayage de potentiel, un essai de détection de vapeurs avec un système simple de bulleur, la solubilisation du NM avec Nébulex et enfin la calibration de la génération des vapeurs.

### V.2.1 Détection en régime continu du nitrométhane en solution

Cet essai a été mis en place afin de valider le comportement des SPE lorsque le balayage de potentiel est réalisé en continu. Pour ce faire, la SPE a été introduite dans un bécher contenant la solution électrolytique sous agitation magnétique. Dix mesures par SWV sans NM ont d'abord été réalisées sur la totalité de la gamme de potentiel (de 0 à  $-1$  V) afin d'établir un blanc et de vérifier la conformité de la SPE utilisée. Ensuite, des balayages successifs ont été enchaînés sans pause pendant vingt minutes sur une gamme de potentiel

réduite ( $-0,4$  à  $-0,8$  V ; 5 secondes par balayage). Deux ajouts de NM correspondant chacun à une augmentation de concentration de  $50\text{ }\mu\text{M}$  ont été effectués au bout de 10 et 15 minutes respectivement. Enfin, 10 mesures de 0 à  $-1$  V ont été réalisées en fin d'expérience (avec donc  $[\text{NM}] = 100\text{ }\mu\text{M}$ ) pour vérifier le comportement de la SPE après sollicitation.

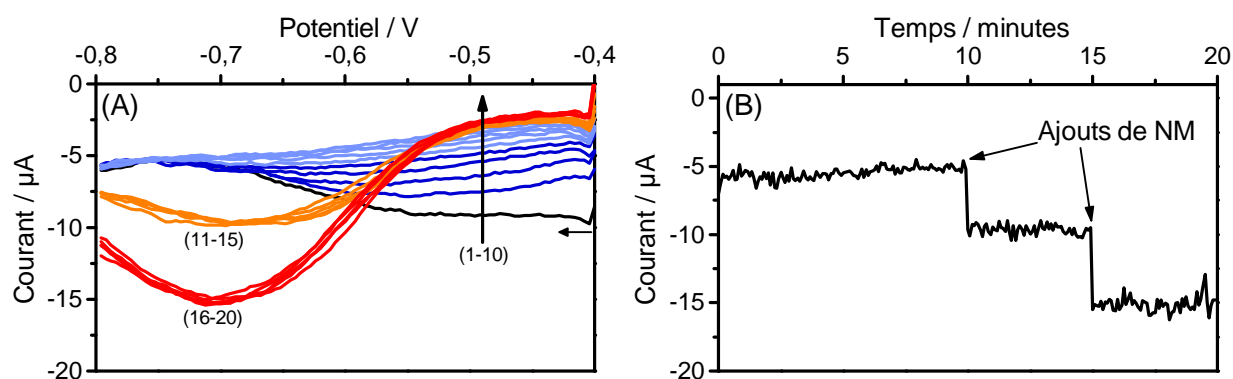


Figure V.3. (A) : Voltampérogrammes de détection avec 1 courbe par minute : 1<sup>ère</sup> minute (noire), minutes 2 à 5 (bleues foncées), minutes 6 à 10 (bleues claires), minutes 11 à 15 (oranges) et minutes 16 à 20 (rouges). (B) : Tracé du courant au potentiel de pic en fonction du temps. Mesure par SWV de  $-0,4$  à  $-0,8$  V, ajouts de NM à  $t = 10$  et 15 minutes.

La Figure V.3 présente les résultats obtenus lors de ce test. La ligne de base évolue assez nettement durant les 10 minutes avant l'injection de NM. En effet, le signal correspondant à la réduction de l'oxygène (de  $-0,4$  à  $-0,65$  V) s'atténue au fur et à mesure des balayages jusqu'à se stabiliser. De plus, le courant résiduel est relativement faible au bout de dix minutes de balayages en continu. Lors de l'ajout de NM, le pic de réduction apparaît et atteint sa valeur maximale dès le balayage suivant. La réponse du système à la présence de NM dans la solution est donc immédiate. Cependant, le courant du pic de réduction pour ces concentrations est environ deux fois inférieur ( $5$  et  $10\text{ }\mu\text{A}$ ) à celui qui aurait dû être obtenu d'après la droite d'étalonnage déterminée précédemment ( $10$  et  $20\text{ }\mu\text{A}$ , cf. paragraphe V.1.3). Cette atténuation tout comme celle de la réduction de l'oxygène, est probablement due à un effet de désactivation de la SPE lors de la sollicitation répétée. Le courant dû au pic de réduction du NM est tout de même suffisamment important pour sortir de la zone de bruit. La LD dans ces conditions peut être estimée à environ  $20\text{ }\mu\text{M}$  de NM.

En refaisant des balayages de 0 à  $-1$  V après les vingt minutes de sollicitation répétée (non montré), le courant résiduel ainsi que la réduction de l'oxygène reviennent à des valeurs cohérentes par rapport à celles observées au paragraphe V.1.3. De plus, le pic de réduction du NM présent en solution est observé avec un courant deux fois plus important ( $19\text{ }\mu\text{A}$ ), correspondant cette fois-ci à la droite de calibration déterminée précédemment. Il semblerait donc que l'électrode soit réactivée lorsque le potentiel est balayé à partir de 0 V.

L'utilisation d'une gamme de potentiel réduite permet donc de diminuer le courant résiduel et l'impact de la réduction de l'oxygène tout en laissant la possibilité de réaliser 12

balayages par minute. Cependant, la sensibilité au NM est réduite d'un facteur 2 comparée à celle obtenue en balayant le potentiel de 0 à  $-1$  V (environ 5 balayages par minute dans ce cas). Préférant privilégier la sensibilité au NM, c'est le balayage sur la grande gamme de potentiel qui sera utilisé pour les essais de détection avec Nébulex.

### V.2.2 Test de détection de vapeurs avec un système de bulleur

Un essai de détection en continu a été réalisé avec un système simple de concentration des vapeurs (montage expérimental en Figure V.4). Une SPE a été introduite dans un flacon dans lequel plonge une pipette pasteur. Une petite pompe portable a été utilisée pour créer une dépression dans le flacon et ainsi, créer un bullage dans la solution électrolytique par aspiration de l'air *via* la pipette. Le débit d'aspiration d'air est cependant maintenu à une valeur faible ( $1 \text{ L.min}^{-1}$ ) pour que le bullage ne soit pas trop important et que des bulles n'atteignent pas la SPE, ce qui perturberait la mesure par électrochimie.

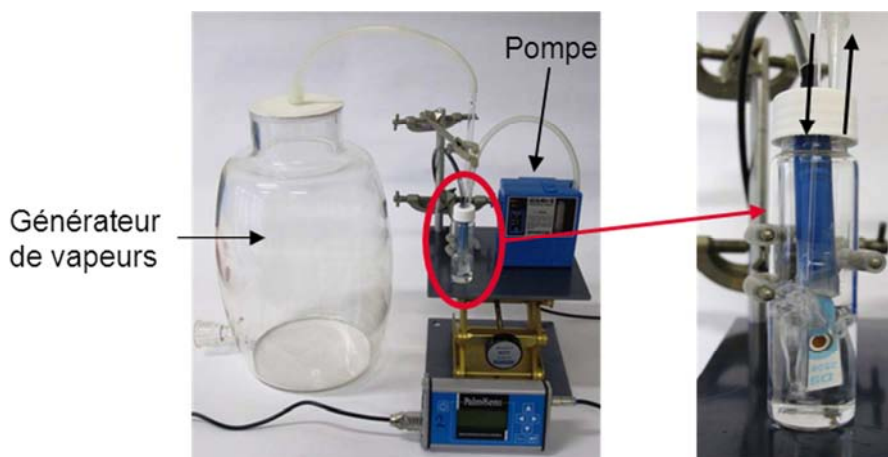


Figure V.4. Montage expérimental utilisé pour détecter des vapeurs de NM avec un système de bullage. Les flèches sur la photo de droite indiquent le sens de circulation de l'air dans la cellule.

Une très faible quantité de NM a été introduite dans le générateur qui a été hermétiquement fermé. Après plusieurs heures de stabilisation, il est supposé que tout le NM introduit s'est évaporé et donc la concentration des vapeurs est simplement calculée en divisant la quantité de matière de NM par le volume total du générateur. Les valeurs de pression de vapeurs utilisées sont très inférieures à la pression de vapeur saturante du NM (environ 37000 ppm<sub>v</sub> à 20 °C [25]). Pour que cette concentration reste stable au cours de l'aspiration du contenu du générateur, l'air est simplement pompé et aucune compensation de volume n'est appliquée. La pompe permet de conserver un débit stable en compensant automatiquement la perte de charge due à la mise sous vide du générateur. En revanche, l'aspiration dans le générateur ne peut excéder environ deux minutes, après quoi la pompe n'est plus assez puissante pour maintenir le débit.

## Chapitre V

Plusieurs essais ont été réalisés avec des concentrations en vapeurs de NM de 20 et 100 ppm<sub>v</sub>. Dans chaque cas, l'air ambiant est d'abord aspiré pendant 10 minutes, permettant d'évaluer la valeur de la ligne de base et la zone de bruit (moyenne des mesures à blanc plus ou moins 3 fois l'écart type), puis le contenu du générateur est aspiré pendant 1 minute et 30 secondes. La Figure V.5 présente les résultats obtenus lors d'un test de détection de vapeurs à 100 ppm<sub>v</sub> avec ce système.

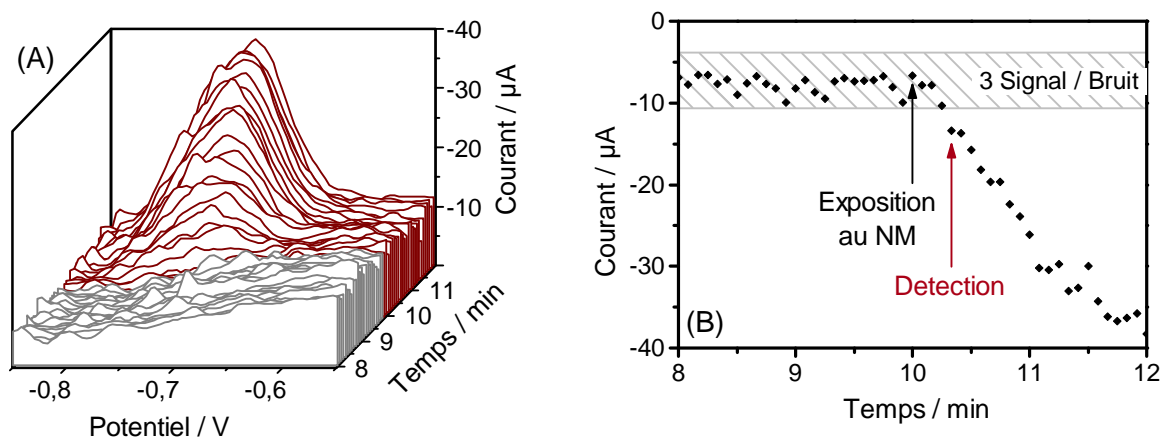


Figure V.5. (A) : Voltampérogrammes de détection des vapeurs de NM (100 ppm<sub>v</sub>) avec le système de bulleur. Les courbes grises correspondent à l'aspiration de l'air ambiant et les courbes rouges à l'aspiration dans le générateur de vapeurs. (B) : Courant au potentiel de réduction du NM en fonction du temps. La zone de bruit est représentée par la bande grisée.

En premier lieu, la ligne de base est répétable d'un balayage à l'autre mais les voltampérogrammes sont très bruités. Ce bruit est dû à l'agitation inhomogène de la solution électrolytique induite par le bullage. Le pic de réduction du NM croît quelques balayages après le début d'aspiration des vapeurs du générateur et son intensité est stable après l'exposition. Le maximum du courant du pic de réduction a ensuite été tracé en fonction du temps. On peut observer que la zone de bruit :  $-7,2 \pm 2,5 \mu\text{A}$ . La variation du courant due au pic du NM devient supérieure à cette valeur après environ 30 secondes. Dans les mêmes conditions, un temps de détection d'environ 55 secondes a été obtenu lorsque la concentration des vapeurs est de 20 ppm<sub>v</sub>.

Ce montage simple et peu coûteux permet donc de détecter des vapeurs de NM à des concentrations relativement faibles (dizaines de ppm<sub>v</sub>) et avec un temps de réponse intéressant. Cependant, le bullage induit un bruit de mesure très élevé et la limite de détection est par conséquent dégradée. De plus, le débit maximal d'aspiration des vapeurs d'un tel système est peu élevé ( $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  contre  $3,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  avec Nébulex) et il ne permet pas d'envisager une surveillance en continu d'un grand volume d'air ambiant.

Des essais de détection ont été réalisés dans les mêmes conditions mais en utilisant la chronoampérométrie à la place des balayages successifs de SWV. Avec cette méthode, le



potentiel est fixé à  $-0,8\text{ V}$  et le courant est suivi en continu en fonction du temps. Cette technique n'étant pas différentielle, le courant de la ligne de base est très élevé à cause de la réduction de l'oxygène et le bruit est beaucoup plus important :  $-66 \pm 9\text{ }\mu\text{A}$ . Lors de l'exposition aux vapeurs de NM, aucune variation significative du courant n'a pu être observée alors qu'un balayage par SWV réalisé après la chronoampérométrie a révélé la présence de NM solubilisé dans le flacon. Cette comparaison entre chronoampérométrie et balayages successifs de SWV permet de justifier l'utilisation de la technique différentielle pour l'obtention de performances de détection supérieures.

### **V.2.3 Solubilisation du nitrométhane avec Nébulex et quantification des vapeurs générées**

Un premier test de faisabilité a été réalisé pour estimer la solubilisation du NM avec Nébulex. Pour ce faire, la cuve de l'appareil a été remplie avec 30 mL de solution électrolytique et la nébulisation a été activée en aspirant l'air ambiant. Ensuite, des vapeurs émanant de 2 mL de NM pur disposés dans un petit flacon (50 mL) ont été aspirées pendant 30 secondes. La nébulisation a ensuite été arrêtée et une SPE a été introduite dans la cuve de l'appareil pour tester la solution de nébulisation. Un pic très intense ( $1000\text{ }\mu\text{A}$ ) correspondant à la réduction du NM est observé, traduisant la solubilisation d'environ 5 mM de NM (extrapolation de la droite de calibration déterminée en paragraphe V.1.3). Un second essai a été répété plusieurs fois en utilisant 100  $\mu\text{L}$  de NM pur au lieu des 2 mL (toujours avec 30 secondes d'aspiration des vapeurs). L'intensité du pic de réduction du NM est cette fois d'environ  $100\text{ }\mu\text{A}$  ce qui équivaut à une quantité solubilisée de 0,5 mM de NM. Dans les deux cas, la concentration en NM solubilisé dépasse largement la LD déterminée précédemment et ce, avec un temps d'exposition aux vapeurs de seulement 30 secondes.

Afin de déterminer la teneur en NM des vapeurs mesurées avec le prototype Nébulex, un montage spécifique a été mis en œuvre pour établir des conditions de génération de vapeurs maîtrisées (cf. paragraphe II.2). L'influence des différents paramètres de l'expérience avait été préalablement déterminée : la géométrie et le volume du générateur de vapeur, la quantité d'analyte, la température de régulation du générateur et des bulleurs, la durée d'exposition etc... Dans le cas du NM, seules la quantité de produit déposé (volume et concentration) et la durée d'exposition ont été étudiés, les autres paramètres étant fixés car moins influents. Finalement, un flacon de 10 L avec une entrée d'air sur le côté et un orifice de prélèvement à son sommet a été utilisé comme générateur. L'aspiration des vapeurs s'est faite en introduisant la canne de prélèvement de Nébulex jusqu'à mi-hauteur du flacon et la température est celle du local (climatisé à  $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dans tous les cas, une fois vérifiée l'absence de NM dans le troisième bulleur, la totalité des vapeurs générées par



le système peut être déterminée à partir des quantités de NM mesurées dans les deux premier bulleurs.

Dans le cas d'utilisation de solutions diluées de NM déposées dans le générateur de vapeurs, la teneur en NM dans l'air est plus élevée si la solution de NM utilisée est plus concentrée (pour un même nombre de moles de NM). Le régime de génération de vapeurs étant transitoire, la teneur moyenne en NM dans l'air augmente avec le temps d'exposition. En faisant varier ces paramètres, des vapeurs calibrées de NM ont pu être générées à des teneurs comprises entre  $0,66 \pm 0,03$  ppm<sub>v</sub> (25 µL de NM à 0,05 M avec un temps d'exposition de 1 minute) et  $8,21 \pm 0,09$  ppm<sub>v</sub> (80 µL de NM à 0,1 M avec un temps d'exposition de 3 minutes). Cette gamme de concentrations est volontairement restreinte étant donné que l'objectif est de détecter des traces de NM. Dans le cas de conditions non-testées expérimentalement, la concentration en NM dans l'air a été estimée par extrapolation des mesures réalisées.

Le rendement de solubilisation du procédé de nébulisation a été déterminé d'après les expériences de génération de vapeurs calibrées. Pour ce faire, le contenu de la solution de nébulisation a été dosé par HPLC et comparé à celui obtenu au moyen des bulleurs dans les mêmes conditions (où la totalité des vapeurs a été solubilisée). Un rendement de solubilisation de 50 % a ainsi été déterminé pour le procédé de nébulisation. Cette valeur relativement faible est du même ordre de grandeur que celle obtenue précédemment pour d'autres produits. Elle met en évidence la nécessité d'optimiser la circulation de la solution lors du procédé de nébulisation, notamment la formation du spray et la retombée des gouttelettes dans la cuve (thème non abordé dans ce manuscrit).

### V.2.4 Conclusions

Différents essais de faisabilité de détection de vapeurs de NM par électrochimie avec le prototype Nébulex ont été mis en œuvre. Il a été montré que les SPE peuvent être utilisées pour des balayages successifs de SWV, avec cependant une perte de sensibilité si la gamme de potentiel est réduite.

La détection de vapeurs de NM a été réalisée à l'aide d'un simple système de bullage. Un temps de détection de 30 secondes a été obtenu pour des vapeurs à 100 ppm<sub>v</sub> et 1 minute pour des vapeurs à 20 ppm<sub>v</sub>. Ce système possède cependant une limite de détection assez faible (car le bruit de mesure est grand) et le débit d'aspiration de l'air est au maximum de 1 L.min<sup>-1</sup>. Il peut donc seulement être utilisé pour la détection de vapeurs suspectes confinées dans un petit volume d'air et ne remplace pas Nébulex dont l'objectif est la mesure d'ambiance.

Des conditions expérimentales ont été mises en place pour calibrer la génération de vapeurs de NM dans une gamme allant de 0,66 à 8,21 ppm<sub>v</sub> et le rendement de solubilisation dans l'eau de ces vapeurs avec le prototype Nébulex a été évalué à 50 %.

### V.3 Détection de vapeurs avec Nébulex

Au vu des essais préliminaires, la détection de vapeurs de NM par électrochimie avec le dispositif Nébulex semble réaliste. Il reste cependant à intégrer expérimentalement la SPE au prototype. La solution retenue a été de déporter la mesure dans une cellule en flux alimentée par une boucle fermée de la solution nébulisée. Des essais de détection ont été réalisés, d'abord avec des vapeurs calibrées, puis dans des conditions quasi-réelles d'application en aspirant l'air ambiant d'un local de 32 m<sup>3</sup> dans lequel du NM a été déposé.

#### V.3.1 Intégration de la mesure électrochimique au prototype

L'idéal pour intégrer la mesure électrochimique dans le prototype Nébulex serait de pouvoir insérer la SPE directement dans la cuve de nébulisation. Cependant, une dépression est créée lors de la nébulisation et nécessite que le montage reste parfaitement étanche. Il est donc difficile de concevoir une voie d'insertion simple de la SPE dans la cuve, d'autant plus que cette électrode doit pouvoir être renouvelée aisément. La solution paraissant la plus simple et efficace a été d'utiliser une cellule en flux adaptée à la SPE et de la connecter à la cuve de nébulisation par des tuyaux fins. La SPE peut dans ce cas être assez simplement renouvelée et l'étanchéité est garantie par le sertissage des raccords. Une pompe péristaltique a été utilisée pour faire circuler la solution nébulisée de la cuve vers la cellule électrochimique. Cette pompe a été placée en aval de la cellule électrochimique afin que le chemin entre la cuve et la cellule soit le plus court possible. Le schéma du montage expérimental a été décrit au paragraphe II.3.4.2.

Les premiers tests de ce montage ont révélé que la circulation de la solution à travers la cellule est discontinue et génère des irrégularités sur le voltampérogramme, synchrones avec les impulsions de la pompe qui dégrade la ligne de base (cf. Figure V.6). Pour pallier ce phénomène, un module de goutte à goutte a été introduit dans la boucle entre la cellule et la pompe. Cet élément, inspiré du principe de transfusion sanguine, a permis d'amortir les irrégularités de débit et d'éliminer les à-coups visibles sur le voltampérogramme. La perte de charge induite est importante et la pompe a dû être utilisée à puissance maximale pour obtenir un débit de solution dans la cellule électrochimique de 3 mL.min<sup>-1</sup>.

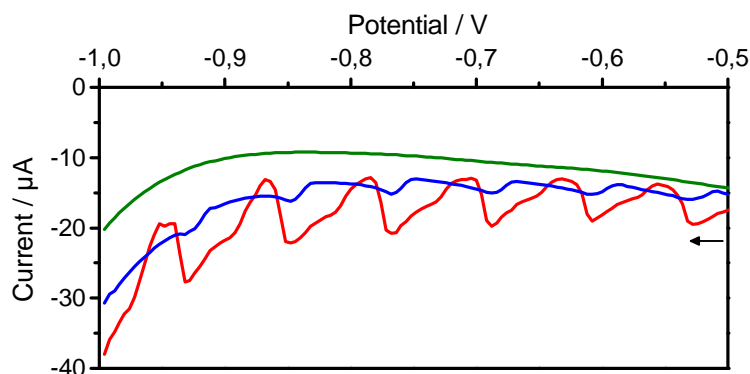


Figure V.6. Voltampérogrammes obtenus avec une SPE dans la cellule en flux sans module de goutte à goutte avec la pompe à 20 % (courbe bleue) et à 50 % (courbe rouge) de sa puissance maximale et voltampérogramme obtenu après intégration du module goutte à goutte avec la pompe à puissance maximale (courbe verte). Mesure par SWV avec la solution tamponnée à pH 7,5 sans NM.

La réponse du système à différentes concentrations de NM introduite dans la cuve (sans nébulisation) est présentée en Figure V.7. La zone de bruit est relativement large :  $\pm 900$  nA. Cette valeur est tout de même très inférieure à celle qui a été obtenue lors de la détection de vapeurs avec le système de bulleur ( $\pm 2,5$   $\mu$ A, cf. paragraphe V.2.2). Comme attendu, ce montage permet donc d'obtenir des voltampérogrammes lisses et donc une meilleure limite de détection.

La sensibilité au NM dans ces conditions est du même ordre de grandeur que celle déterminée au paragraphe V.1.2 pour les SPE : 210 nA/ $\mu$ M de NM. La LD obtenue avec ce montage est donc d'environ 4,5  $\mu$ M de NM ce qui est du même ordre de grandeur que la LD décrite au paragraphe III.2 avec le système d'électrode de laboratoire (3,3  $\mu$ M en conditions aérées).

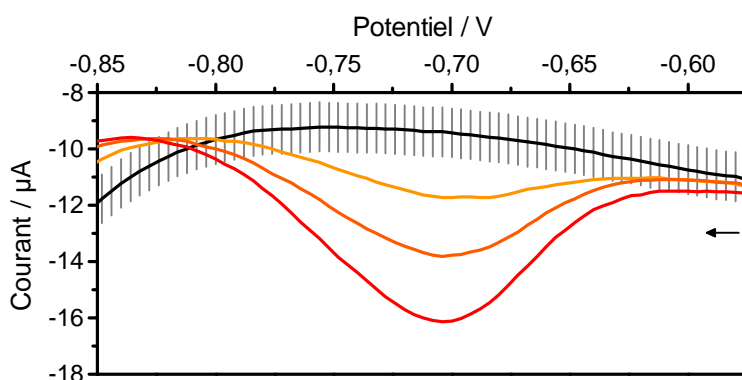


Figure V.7. Voltampérogrammes obtenus avec une SPE dans la cellule en flux sans NM (noir), 10  $\mu$ M (orange clair), 20  $\mu$ M (orange foncé) et 30  $\mu$ M de NM (rouge). Mesure par SWV avec la solution tamponnée à pH 7,5 et circulation de solution à un débit de 3 mL.min<sup>-1</sup>. La zone de bruit est représentée par les barres d'erreur sur la mesure sans NM.

Le montage expérimental mis en œuvre pour intégrer la mesure par électrochimie dans le dispositif Nébulex est donc performant (LD = 4,5  $\mu$ M de NM). Le procédé de nébulisation n'a de plus aucun impact sur les voltampérogrammes. Des essais de détection *in-situ* de vapeurs de NM ont donc pu être réalisés avec le prototype Nébulex.

## V.3.2 Détection de vapeurs au laboratoire

Un essai de détection a d'abord été réalisé dans des conditions de génération de vapeurs calibrées à environ 8 ppm<sub>v</sub> de NM (cf. Figure V.8). Le balayage de potentiel a été réalisé entre 0 et -1 V (soit 5 balayages par minute), mais seule la zone correspondant à la réduction du NM est présentée sur la figure (de -0,6 à -0,9 V).

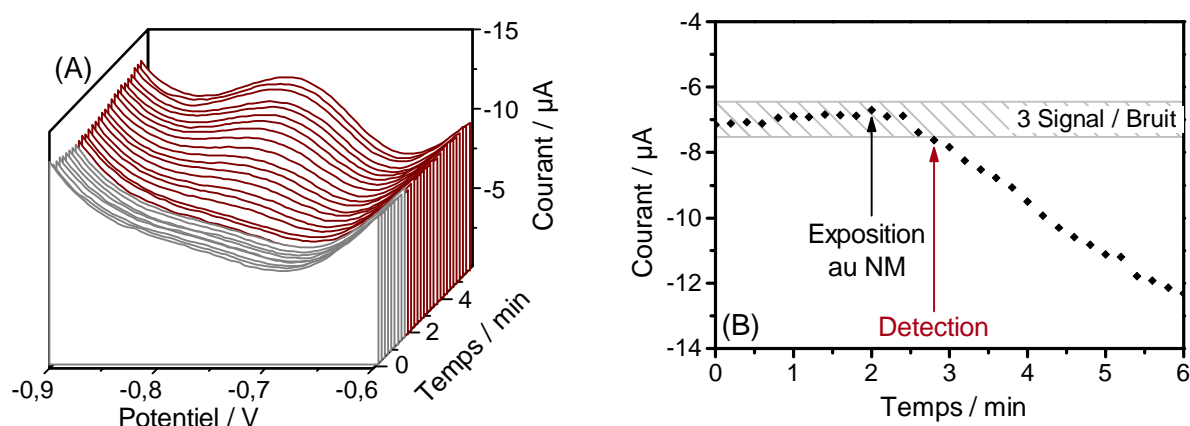


Figure V.8. (A) : Voltampérogrammes de détection des vapeurs de NM (8 ppm<sub>v</sub>) avec Nébulex. Les courbes grises correspondent à l'aspiration de l'air ambiant et les courbes rouges à l'aspiration dans le générateur de vapeurs. (B) : Courant au potentiel de réduction du NM en fonction du temps. La zone de bruit est représentée par la bande grisée.

Les mesures à blanc (aspiration de l'air ambiant libre de NM) sont répétables et non bruitées contrairement à celles obtenues lors de l'essai de détection avec le système de bulleur. Le pic de réduction du NM commence à croître après seulement quelques balayages et le temps de détection est évalué à 48 secondes (4 balayages après le début d'exposition aux vapeurs de NM). Même après plusieurs minutes, le pic du NM reste assez peu intense, correspondant à environs 31  $\mu M$  de NM solubilisés après 4 minutes d'exposition aux vapeurs (d'après la sensibilité déterminée au paragraphe V.3.1).

Un essai de détection de vapeurs plus concentrée a été réalisé à titre de comparaison (cf. Figure V.9). La génération de vapeurs dans ces conditions se trouve hors gamme de l'étalonnage réalisé mais a été estimée à 90 ppm<sub>v</sub> par extrapolation des mesures effectuées.

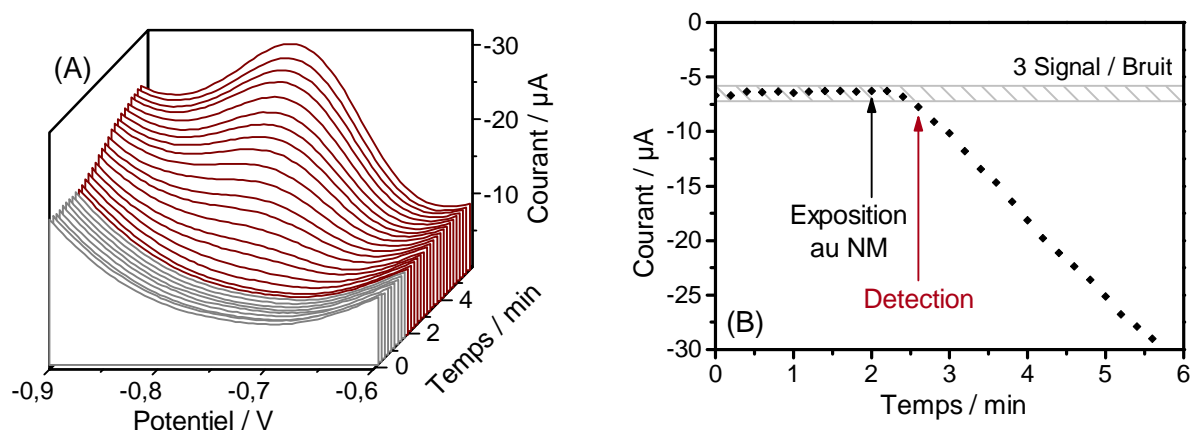


Figure V.9. (A) : Voltampérogrammes de détection des vapeurs de NM (90 ppm<sub>v</sub>) avec Nébulex. Les courbes grises correspondent à l'aspiration de l'air ambiant et les courbes rouges à l'aspiration dans le générateur de vapeurs. (B) : Courant au potentiel de réduction du NM en fonction du temps. La zone de bruit est représentée par la bande grisée.

Le pic de réduction du NM est bien plus intense pour cette concentration de NM dans l'air et le temps de détection est de 36 secondes, soit 3 balayages après le début de l'exposition. L'amélioration n'est donc que de la durée d'un balayage (12 secondes) alors que la concentration en NM est supérieure de plus d'une décade par rapport à l'essai précédent. Il apparaît donc que le temps de détection n'est pas directement proportionnel à la concentration des vapeurs de NM qui sont aspirées. Ce résultat est assez logique si on prend en compte le temps entre le moment où le NM est aspiré dans l'appareil et le moment où il atteint la SPE. De plus, le NM solubilisé dans le spray subit une dilution en retombant dans la cuve de nébulisation. Une nette amélioration des performances pourrait être obtenue en optimisant le circuit fluide du spray et de la solution nébulisée.

Ces essais ont permis de montrer que le dispositif développé ici est capable de détecter des vapeurs de NM à de faibles concentrations (8 ppm<sub>v</sub>) en moins d'une minute. De plus, les voltampérogrammes sont beaucoup moins bruités que ceux obtenus avec le système de bulleur présenté précédemment, justifiant l'intérêt de mise en œuvre du dispositif Nébulex.

## V.3.3 Détection de vapeurs en mesure d'ambiance

Des essais de détection de vapeurs de NM en mesure d'ambiance ont été réalisés. Un local totalement vide de 4 m de long par 2,5 m de large avec 3,2 m de hauteur sous plafond (environ 32 m<sup>3</sup>) a été utilisé. Ce volume correspondant à une pièce standard (bureau, salle d'attente, ...) est également un bon compromis entre le volume des containers d'avion (4,2 m<sup>3</sup>) et de bateau (70 m<sup>3</sup>). Un bac en plastique contenant 5 mL de NM pur (150 cm<sup>2</sup> de surface d'échange entre NM et air) a été disposé au milieu du local 30 minutes avant le test de détection. Ce local possède quelques voies d'aération en hauteur qui ont été

## Chapitre V

sommairement obstruées et il n'est donc pas rigoureusement étanche. Nébulex ainsi que le matériel nécessaire pour la mesure électrochimique ont été placés dans le local voisin. Le tuyau d'aspiration des vapeurs (2 m de long) a été introduit dans le local de test par un trou à travers le mur mitoyen et approché à environ 1,2 m de la source de NM (cf. Figure V.10).

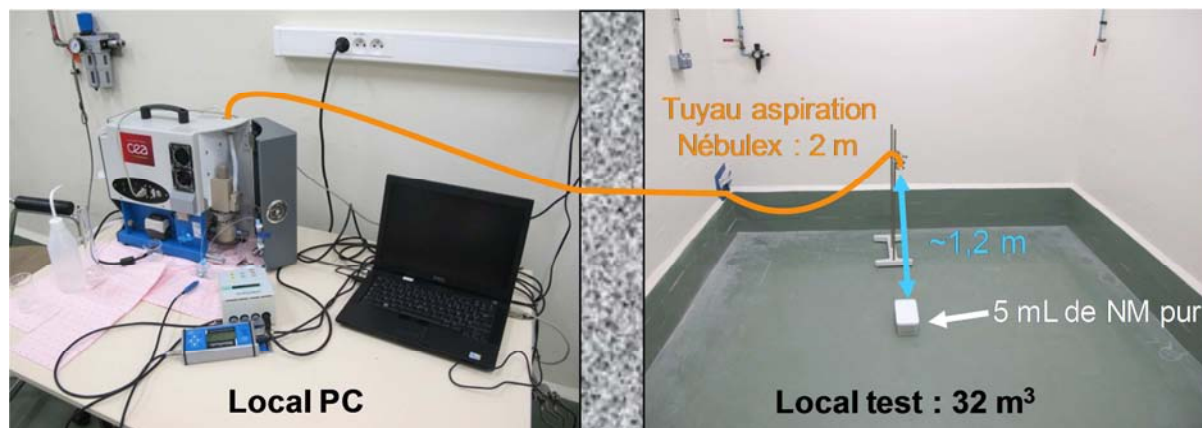


Figure V.10. Photographie du montage expérimental utilisé lors des essais de détection de vapeurs de NM en mesure d'ambiance avec Nébulex.

Lors des tests, l'air ambiant du local PC (libre de NM) a d'abord été aspiré pendant une dizaine de minutes. L'exposition aux vapeurs de NM a ensuite débuté lorsque le tuyau d'aspiration plongeant dans le local de test a été connecté à Nébulex. La Figure V.11 présente un exemple type de voltampérogrammes obtenus lors de ces essais.

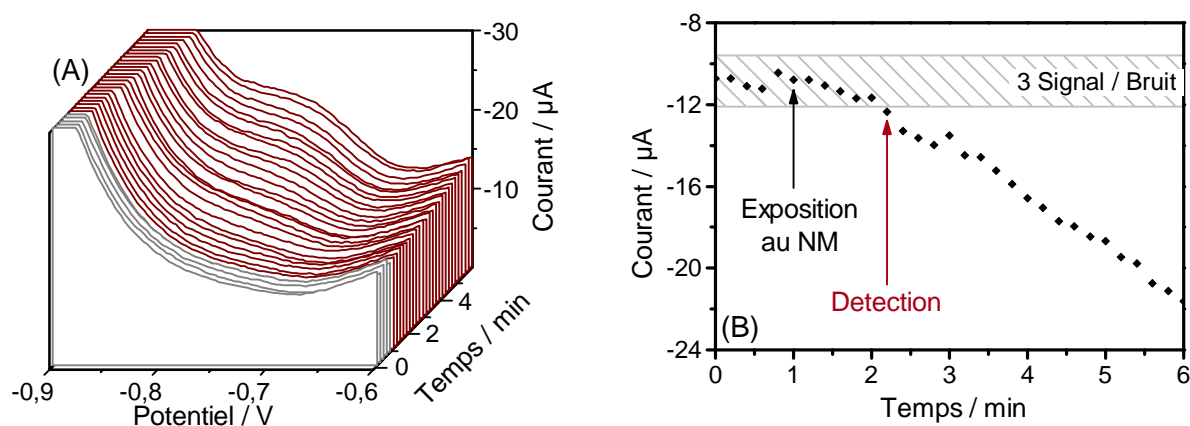


Figure V.11. (A) : Voltampérogrammes de détection des vapeurs de NM en mesure d'ambiance avec Nébulex. Les courbes grises correspondent à l'aspiration de l'air ambiant et les courbes rouges à l'aspiration dans le générateur de vapeurs. (B) : Courant au potentiel de réduction du NM en fonction du temps. La zone de bruit est représentée par la bande grisée.

Les voltampérogrammes ont la même allure que ceux obtenus lors des essais de détection de vapeurs en laboratoire. Le pic de réduction du NM dans ces conditions est d'intensité comparable à celui qui a été obtenu lors de l'exposition à des vapeurs calibrées à 8 ppm<sub>v</sub> de NM mais il est plus lent à croître. L'influence de la longueur du tuyau d'aspiration (3 m dans le cas des mesures d'ambiance contre 50 cm pour les essais en laboratoire) a été

évaluée auparavant en laboratoire et il a été montré qu'allonger le tuyau augmente le temps de détection. Le retard d'apparition du pic est donc principalement dû à la variation de ce paramètre expérimental. Le temps de détection est par conséquent légèrement plus grand que lors des essais précédents, 1 minute et 20 secondes, mais il est très satisfaisant pour ce type d'essais.

Pour avoir des données représentatives des conditions réelles d'emploi, d'autres conditions expérimentales restent à tester : éloigner la source de NM, travailler avec de plus faibles quantités de NM (volume réduit, bouteille fermée, tissu imbibé, ...), encombrer le local, étudier la gamme de température (0 à 40 °C), étudier l'impact des interférents courants (produits ménagers, parfums, ...), etc...

### V.3.4 Conclusions

La détection par électrochimie a été intégrée au dispositif Nébulex en utilisant une cellule à flux connectée à la cuve de nébulisation en boucle fermée. Avec ce montage, la limite de détection est de 4,5  $\mu\text{M}$  de NM ce qui est équivalent au système à 3 électrodes de laboratoire. Au laboratoire, des vapeurs préalablement calibrées à 8 ppm<sub>v</sub> de NM ont pu être détectées en moins d'une minute avec Nébulex. Des essais de détection de NM en mesure d'ambiance ont également été menés. Un temps de détection très satisfaisant de 1 minute et 20 secondes a été obtenu en disposant 5 mL de NM pur au milieu d'un local de 32 m<sup>3</sup>. D'autres essais devront être effectués dans des conditions expérimentales plus représentatives afin de valider le concept d'emploi en conditions réelles d'utilisation (diminution de la quantité de NM, encombrement du local, etc...).

## V.4 Conclusions

Une étude de faisabilité de la détection de vapeurs de NM par électrochimie avec le dispositif Nébulex a été réalisée. Le meilleur compromis pour intégrer ce système de détection par rapport aux contraintes imposées par Nébulex a été d'utiliser des SPE. Ces électrodes ont été testées et comparées au système classique à 3 électrodes de laboratoire. Les performances en stabilité du signal et en sensibilité pour le NM sont légèrement meilleures avec les SPE. La possibilité de détecter le NM en continu a également été évaluée en réalisant des balayages successifs de SWV. La réduction de la fenêtre de potentiel permet d'augmenter la fréquence des balayages mais induit une perte de sensibilité au NM.

Un essai de détection de vapeurs de NM a été préalablement accompli en introduisant une SPE dans un bulleur. La détection de 100 ppm<sub>v</sub> a été réalisée en moins de



## Chapitre V

---

30 secondes et celle de 20 ppm<sub>v</sub> en moins d'une minute. Cependant, le bullage induit un bruit important sur les voltampérogrammes et la détection de vapeurs à de plus faibles concentrations n'est pas envisageable. De plus, le volume d'air échantillonné est faible car un débit supérieur à 1 L.min<sup>-1</sup> rend le bullage trop important et la mesure impossible. Dans ces conditions, une mesure d'ambiance n'est pas réalisable, ce qui justifie la mise en œuvre de Nébulex.

La solubilisation de vapeurs de NM avec Nébulex a été réalisée dans des conditions majorées et il s'est avéré que la quantité de NM solubilisée dépassait largement la limite de détection du système. La génération de vapeurs a ensuite été évaluée et a permis de fixer des conditions expérimentales à partir desquelles la concentration des vapeurs de NM est calibrée. Le rendement de solubilisation du NM dans l'appareil a été évalué à environ 50 % du total des vapeurs générées.

La SPE n'a pas été intégrée directement dans la cuve de nébulisation de l'appareil pour des raisons d'étanchéité et d'ergonomie pour le renouvellement de l'électrode. Une cellule électrochimique en flux raccordée à la cuve par une boucle fermée a donc été utilisée pour déporter la mesure. Un module de goutte à goutte a été nécessaire pour casser les irrégularités de débit dans la cellule dues aux impulsions de la pompe. La limite de détection en solution a été évaluée à environ 4,5 µM de NM avec ce système.

Des essais de détection de vapeurs de NM par électrochimie ont été effectués avec Nébulex. Une concentration de 8 ppm<sub>v</sub> en NM dans l'air a pu être détectée en moins d'une minute avec ce montage. Une grande partie du délai entre le début de l'exposition aux vapeurs et la détection a été imputée au temps nécessaire pour le transport du NM du spray vers la SPE. L'optimisation du circuit fluidique du système, *i.e.* : la formation du spray, la retombée des gouttelettes dans la cuve et le transfert vers la cellule en flux, devraient permettre d'améliorer ces performances.

Enfin, un essai de détection de vapeurs en mesure d'ambiance a été réalisé dans un local de 32 m<sup>3</sup>. Ce volume d'air analysé est représentatif du volume d'une pièce standard et est un bon compromis entre le volume d'un container d'avion et d'un container de bateau. La détection de 5 mL de NM placés au milieu du local a été accomplie en 1 minute et 20 secondes. Cet essai démonstratif a donc permis d'évaluer les performances de l'appareil dans des conditions proches de son concept d'emploi. D'autres essais dans des conditions plus contraignantes devront être menés afin de confirmer ces performances.



---

## **Conclusion générale**

## Conclusion

---

L'objectif de cette étude a été de développer et d'optimiser la détection électrochimique de vapeurs de nitrométhane (NM) avec le dispositif Nébulex. Ce travail comporte plusieurs parties : l'optimisation des paramètres de détection avec un système simple et commercialement disponible, l'étude du mécanisme de réactions mis en jeu, la fonctionnalisation d'électrodes pour améliorer les performances de détection, l'intégration du système au prototype Nébulex et enfin la détection de vapeurs avec le dispositif ainsi développé.

Les meilleures performances de détection ont été obtenues en solution aqueuse tamponnée à pH 7,5 avec une électrode de travail en or et par voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV). Une limite de détection (LD) de 1,1  $\mu\text{M}$  de NM a été atteinte en absence d'oxygène dissous. Les pics de réduction de l'oxygène perturbent la ligne de base en conditions aérées (conditions imposées par le fonctionnement du dispositif Nébulex) et la LD a été dégradée à 3,3  $\mu\text{M}$  de NM. Ces valeurs sont relativement élevées comparées à celles décrites dans la littérature, mais ont été obtenues avec un système simple, peu coûteux et commercialement disponible. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une LD du NM par électrochimie a été déterminée en présence d'oxygène dissous.

Le mécanisme de réduction du NM a été revisité dans nos conditions expérimentales optimisées. Les premières expériences semblaient montrer un écart par rapport à la réaction décrite dans la littérature. Une étude approfondie menée par coulométrie et analyse RMN des produits formés a cependant permis de confirmer que le NM est réduit en N-méthylhydroxylamine (NMHA) par l'échange de 4 électrons, conformément au mécanisme couramment admis. Cette étude a également mis en évidence que la NMHA formée est instable dans la solution électrolytique et se dégrade rapidement par oxydation à la contre électrode quand celle-ci n'est pas protégée.

Différentes voies de fonctionnalisation de l'électrode de travail ont été évaluées afin d'améliorer les performances de détection du NM. L'objectif ici est d'atteindre une LD du même ordre de grandeur que celle obtenue sans oxygène dissous dans la solution, soit environ 1  $\mu\text{M}$ . Le dépôt d'une monocouche auto-assemblée (SAM) de thiols sur électrodes d'or et de cuivre a été réalisé dans le but de supprimer les pics de réduction de l'oxygène dissous. Cet objectif a été atteint et le courant résiduel sur la ligne de base a été fortement diminué. Cependant, le pic de réduction du NM s'est trouvé décalé vers des potentiels plus négatifs, dans la zone de désorption (et donc de destruction) du dépôt. Le greffage électrochimique de sels de diazonium a ensuite été mis en œuvre car la liaison formée est connue pour être plus solide, évitant ainsi les phénomènes de désorption de la couche.

## Conclusion

---

Cette fonctionnalisation n'a pas permis l'élimination du signal de l'oxygène mais le pic a été affiné et la ligne de base est plus répétable. Le pic de réduction du NM dans ces conditions est légèrement moins intense mais une amélioration de la LD de 20 % a tout de même été atteinte. Une dernière voie de fonctionnalisation avec diverses porphyrines et phtalocyanines a été tentée sans amélioration satisfaisante des performances de détection du NM. L'amélioration de LD apportée par le greffage de diazonium est significative mais reste insuffisante pour justifier la mise en œuvre du procédé de dépôt et donc les essais de détection de vapeurs de NM ont été réalisés sur électrode d'or non-fonctionnalisée.

Le meilleur compromis pour intégrer le système de détection par électrochimie au prototype Nébulex a été d'utiliser des électrodes imprimées (SPE). Celles-ci ont été évaluées et les performances pour la détection du NM en solution sont équivalentes voire meilleures qu'avec le système classique à trois électrodes de laboratoire. Avant d'utiliser le prototype Nébulex, un essai de détection a été réalisé en introduisant une SPE dans un flacon dans lequel un bullage permet de solubiliser des vapeurs de NM. La détection de 20 et 100 ppm<sub>v</sub> de NM a été accomplie mais les voltampérogrammes sont très bruités du fait du bullage, justifiant l'intérêt de mise en œuvre de Nébulex. La SPE n'a pas pu être intégrée directement dans la cuve de nébulisation, la détection a donc été déportée dans une cellule en flux alimentée en solution dans une boucle fermée.

La détection de vapeurs de NM a finalement été réalisée avec ce montage et des concentrations préalablement déterminées à 8 et 90 ppm<sub>v</sub> de NM ont pu être détectées après moins d'une minute d'exposition. Des essais de détection de vapeurs en mesure d'ambiance ont également été menés : 5 mL de NM déposés au milieu d'un local de 32 m<sup>3</sup> ont été détectés en environ 1 minute et 20 secondes. L'objectif de l'étude a donc été atteint avec des performances de détection de vapeurs de NM très satisfaisantes.

Des études complémentaires devront être réalisées par la suite pour finaliser ces travaux. En premier lieu, d'autres voies de fonctionnalisation de l'électrode de travail sont à explorer pour améliorer la LD du NM comme la nano-structuration avec des feuillets de graphène ou des nanotubes de carbone par exemple. La détection par électrochimie d'autres analytes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, diméthyl-dinitro-butane, éthylène-glycol-dinitrate, ...) devra également être évaluée et si possible être réalisée en simultanée de la détection du NM afin d'obtenir un système multi-cibles. Une grande marge d'amélioration des performances de détection de vapeurs réside dans l'optimisation du circuit de la solution nébulisée avec notamment la formation du spray, la retombée des gouttelettes dans la cuve et le transport de l'analyte solubilisé vers les électrodes. Enfin, le concept d'emploi de l'appareil devra être

## Conclusion

---

définitivement validé en réalisant des essais de détection de vapeurs dans des conditions plus contraignantes (diminution de la quantité d'analyte, encombrement du local, conditions climatiques, ...) et en testant l'impact des interférents communs qui pourraient perturber la mesure (produits ménagers, parfums, ...).

---

# **Bibliographie**

## Bibliographie

---

- [1] Singh S. and Singh M., Explosives detection systems (EDS) for aviation security, *Signal Processing*, 2003, vol. 83, pp. 31-55.
- [2] World Statesmen, September 11, 2001 - In Honor of the Victims and the Heroes, (Référence du 10 octobre 2013) <http://www.worldstatesmen.org/index2.html>
- [3] National Academies & U.S. Department of Homeland Security, IED attack : improvised explosive devices, (Référence du 05 avril 2013)  
[http://www.dhs.gov/xlibrary/assets/prep\\_ied\\_fact\\_sheet.pdf](http://www.dhs.gov/xlibrary/assets/prep_ied_fact_sheet.pdf)
- [4] BBC News, Bali death toll set at 202, (Référence du 10 octobre 2013)  
<http://news.bbc.co.uk/2/hi/asia-pacific/2778923.stm>
- [5] BBC News, Scores die in Madrid bomb carnage, (Référence du 10 octobre 2013)  
<http://news.bbc.co.uk/2/hi/europe/3500452.stm>
- [6] lemonde.fr, Attentat de Boston : deux bombes, trois morts, plus de 170 blessés, (Référence du 10 octobre 2013) [www.lemonde.fr/ameriques/article/2013/04/16/attentat-de-boston-deux-bombes-trois-morts-plus-de-170-blesses\\_3160577\\_3222.html](http://www.lemonde.fr/ameriques/article/2013/04/16/attentat-de-boston-deux-bombes-trois-morts-plus-de-170-blesses_3160577_3222.html)
- [7] lemonde.fr, Al-Qaida revendique plusieurs attaques au colis piégé, (Référence du 10 octobre 2013) [www.lemonde.fr/international/article/2010/11/05/al-qaida-revendique-plusieurs-attaques-au-colis-piege\\_1436274\\_3210.html?xtmc=yemen&xtcr=26](http://www.lemonde.fr/international/article/2010/11/05/al-qaida-revendique-plusieurs-attaques-au-colis-piege_1436274_3210.html?xtmc=yemen&xtcr=26)
- [8] Poullain D., Montmeat P., Hairault L., Maillou T., Rousier R., Larue A., Martin A., Lebrun G., Simoens F., Meilhan J., Fermon C., Pannetier-Lecoeur M., Tabary J., Paulus C., Lallemand A. S., Ferrand G., Sannie G., Perot B. and Carasco C., *Research for the Detection of Explosives at CEA: Towards Operational Use*. In : Aschenbruck N., Martini P., Meier M. and Tolle J., *Future Security*, Berlin: Springer-Verlag, pp. 412-427.
- [9] Bousquet M., Bry A., Eymard S., Frenois C., Genevray P., Hairault L., Maillou T., Nony S., Noui J. and Pin N., The analysis and detection of explosive in atmosphere: development and test of sampling and concentration tools, *Actualite Chimique*, 2010, pp. 70-74.
- [10] Montméat Pierre, Hairault Lionel, Belleville Philippe, Prené Philippe, Thery-Merland Frédéric and Le Guevel Xavier, Films minces de silices mésoporeuses comme matériaux sensibles dans les capteurs gravimétriques pour la détection ou le dosage de vapeurs de composés nitrés, WO patent 2012/069569, 24 novembre 2011.

## Bibliographie

---

- [11] Montmeat P., Madonia S., Pasquinet E., Hairault L., Gros C. P., Barbe J. M. and Guillard R., Metalloporphyrins as sensing material for quartz-crystal microbalance nitroaromatics sensors, *Ieee Sensors Journal*, 2005, vol. 5, pp. 610-615.
- [12] Hairault Lionel, Pasquinet Eric, Montméat Pierre, Moreau Jolël, Lere-porte Jean-Pierre, Wakim Salem and Serein-Spirau Françoise, Capteurs chimiques comprenant des polymères conjugués fluorescents comme matériaux sensibles, et leur utilisation pour la détection ou le dosage de composés nitrés, WO patent 2005/103653, 8 avril 2005.
- [13] Bouhadid M., Caron T., Veignal F., Pasquinet E., Ratsimihety A., Ganachaud F. and Montmeat P., Ability of various materials to detect explosive vapors by fluorescent technologies: A comparative study, *Talanta*, 2012, vol. 100, pp. 254-261.
- [14] Montméat Pierre, Guillemot Marianne, Prené Philippe, Larue Anthony, Suard Frédéric, Paul Nicolas, Schultz Emmanuelle, Bordy Thomas and Roussier Rodrigue, Procédé de détection et d'identification d'un analyte présent dans un milieu gazeux, WO patent 2012/107457, 8 février 2012.
- [15] Clavaguera S., Montmeat P., Parret F., Pasquinet E., Lere-Porte J. P. and Hairault L., Comparison of fluorescence and QCM technologies: Example of explosives detection with a pi-conjugated thin film, *Talanta*, 2010, vol. 82, pp. 1397-1402.
- [16] Charrue Pierre, Thevenot Gilles, Cavalin Goulmen and Delmas Roger, Appareil et procédé pour extraire des éléments gazeux liquides et/ou solides d'un milieu gazeux et les concentrer dans un milieu liquide, WO Patent 2005/025721, 1er septembre 2004.
- [17] Bry Alain, Bousquet Marilyne, Hairault Lionel and Maillou Thierry, Procédé pour détecter in situ la présence d'explosifs dans un milieu gazeux, WO patent 2012/072582, 28 novembre 2011.
- [18] Meyer Rudolf, *Explosives*, Weinheim (Germany): Verlag Chemie, 1981.
- [19] Akhavan Jacqueline, *The chemistry of explosives, 2nd edition*, Cambridge (UK): Royal Society of Chemistry, 2004.
- [20] Groupe de Travail de Pyrotechnie, *Dictionnaire de pyrotechnie*, Paris: Edition Seriep, 2001.

## Bibliographie

---

- [21] United Nations, Convention sur le marquage des explosifs plastiques et en feuilles aux fins de détection, 1 mars 1991 Montreal, (Référence du 9 octobre 2013)  
<http://treaties.un.org/doc/db/Terrorism/Conv10-french.pdf>
- [22] Ewing Robert G., Waltman Melanie J., Atkinson David A., Grate Jay W. and Hotchkiss Peter J., The vapor pressures of explosives, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2013, vol. 42, pp. 35-48.
- [23] McKittrick D. S., Irvine R. J. and Bergsteinsson I., Nitromethane, Potential hazards in use, *Analytical Chemistry*, 1938, vol. 10, pp. 630-631.
- [24] Page E. H., Pajean A. K., Arnold T. C., Fincher A. R. and Goddard M. J., Peripheral neuropathy in workers exposed to nitromethane, *American Journal of Industrial Medicine*, 2001, vol. 40, pp. 107-113.
- [25] International Agency for Research on Cancer, *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human - Nitromethane*, vol. 77, Lyon, France: World Health Organization, pp. 487-501.
- [26] Institut National de Recherche et de Sécurité, *Aide-mémoire technique : valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France*, 3ème édition, Paris: Editions INRS ED 984, juillet 2012.
- [27] Occupational Safety and Health Administration - United States Department of Labor, Hydrogen peroxide, (Référence du 23 août 2013)  
[https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH\\_246600.html](https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_246600.html)
- [28] Furton K. G. and Myers L. J., The scientific foundation and efficacy of the use of canines as chemical detectors for explosives, *Talanta*, 2001, vol. 54, pp. 487-500.
- [29] Caygill J. Sarah, Davis Frank and Higson Seamus P. J., Current trends in explosive detection techniques, *Talanta*, 2012, vol. 88, pp. 14-29.
- [30] Oxley J. C., Smith J. L., Moran J., Nelson K. and Utley W. E., Training dogs to detect triacetone triperoxide (TATP), *Proceedings of SPIE*, 2004, vol. 5403, pp. 349-353.
- [31] Yinon Jehuda and Shmuel Zitrin, *Modern methods and applications in analysis of explosives*, Chichester (UK): John Wiley and Sons Ltd, 1993.
- [32] Bouchoux Guy and Sablier Michel, Spectrométrie de masse - Applications, *Techniques de l'Ingénieur P 2646*, 2005.



## Bibliographie

---

- [33] Oxley Jimmie, Smith James, Brady Joseph, Dubnikova Faina, Kosloff Ronnie, Zeiri Leila and Zeiri Yehuda, Raman and infrared fingerprint spectroscopy of peroxide-based explosives, *Applied Spectroscopy*, 2008, vol. 62, pp. 906-915.
- [34] Méthivier Christophe and Pradier Claire-Marie, *Infra red reflection absorption spectroscopy and polarisation modulation-IRRAS*, in : Che Michel and Védrine Jacques C., *Characterization of solid materials and heterogeneous catalysts, First Edition*, Weinheim (Germany): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 255-287.
- [35] Platzter Nicole, Application de la RMN à la détermination des structures, *Techniques de l'Ingénieur P 1092*, 2009.
- [36] Singh S., Sensors - An effective approach for the detection of explosives, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 144, pp. 15-28.
- [37] Miller E. A., White T. A., McDonald B. S., Seifert A. and Flynn M. J., *Phase Contrast X-ray Imaging Signatures for Homeland Security Applications*, in : *2010 IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, New York (USA): IEEE, 2010.
- [38] Zentai G., X-ray imaging for homeland security, *International Journal of Signal and Imaging Systems Engineering*, 2010, vol. 3, pp. 13-20.
- [39] Hantscher S., Schlenther B., Hagelen M., Lang S. A., Essen H., Tessmann A., Hulsmann A., Leuther A. and Schlechtweg M., Security Pre-screening of Moving Persons Using a Rotating Multichannel W-Band Radar, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2012, vol. 60, pp. 870-880.
- [40] Yeom S., Lee D. S., Son J. Y., Jung M. K., Jang Y., Jung S. W. and Lee S. J., Real-time outdoor concealed-object detection with passive millimeter wave imaging, *Optics Express*, 2011, vol. 19, pp. 2530-2536.
- [41] Hill H. H., Siems W. F., StLouis R. H. and McMinn D. G., Ion mobility spectrometry, *Analytical Chemistry*, 1990, vol. 62, pp. A1201-A1209.
- [42] Matsaev V., Gumerov M., Krasnobaev L., Pershenkov V., Belyakov V., Chistyakov A. and Boudovitch V., IMS Spectrometers with Radioactive, X-ray, UV and Laser Ionization, *International Journal of Ion Mobility Spectroscopy*, 2002, vol. 5, pp. 112-114.

## Bibliographie

---

- [43] Sielemann S., Baumbach J.I. and Schmidt H., IMS with non radioactive ionization sources suitable to detect chemical warfare agent simulation substances, *International Journal of Ion Mobility Spectroscopy*, 2002, vol. 5, pp. 143-148.
- [44] Germain M. E. and Knapp M. J., Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on, *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, pp. 2543-2555.
- [45] Plexus Scientific Corporation, DropEx Plus, (Référence du 10 octobre 2013) <http://www.plexsci.com/products/detection-kits/explosive-detection/dropex/>
- [46] Plexus Scientific Corporation, EXPRAY - Explosive Detection Kit, (Référence du 10 octobre 2013) <http://www.plexsci.com/products/detection-kits/explosive-detection/expray/>
- [47] Debligny Marc, Capteurs chimiques, *Techniques de l'ingénieur R420v2*, 2010.
- [48] Lu Donglai, Munoz R.A.A., Cagan Avi, Tangkuaram Tanin and Wang Joseph, Highly sensitive electrochemical detection of trace liquid peroxide explosives at a Prussian-blue 'artificial-peroxidase' modified electrode, *Analyst*, 2006, vol. 131, pp. 1279-1281.
- [49] Laine Derek F. and Cheng I. Francis, Electrochemical detection of the explosive, hexamethylene triperoxide diamine (HMTD), *Microchemical Journal*, 2009, vol. 91, pp. 125-128.
- [50] Munoz R.A.A., Lu Donglai, Cagan Avi and Wang Joseph, 'One-step' simplified electrochemical sensing of TATP Based on its acid treatment, *Analyst*, 2007, vol. 132, pp. 560-565.
- [51] Laine D. F., Roske C. W. and Cheng I. F., Electrochemical detection of triacetone triperoxide employing the electrocatalytic reaction of iron(II/III)-ethylenediaminetetraacetate and hydrogen peroxide, *Analytica Chimica Acta*, 2008, vol. 608, pp. 56-60.
- [52] Adhoum Nafaâ and Monser Lotfi Electrochemical sensor for hydroperoxides determination based on Prussian blue film modified electrode, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, vol. 133, pp. 588-592.
- [53] Benedet John, Lu Donglai, Cizek Karel, La Belle Jeff and Wang Joseph, Amperometric sensing of hydrogen peroxide vapor for security screening, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, vol. 395, pp. 371-376.

## Bibliographie

---

- [54] Rui Q., Komori K., Tian Y., Liu H. Q., Luo Y. P. and Sakai Y., Electrochemical biosensor for the detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from living cancer cells based on ZnO nanosheets, *Analytica Chimica Acta*, 2010, vol. 670, pp. 57-62.
- [55] Zhu A. W., Tian Y., Liu H. Q. and Luo Y. P., Nanoporous gold film encapsulating cytochrome c for the fabrication of a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> biosensor, *Biomaterials*, 2009, vol. 30, pp. 3183-3188.
- [56] Zhao G. C., Xu M. Q. and Zhang Q., A novel hydrogen peroxide sensor based on the redox of ferrocene on room temperature ionic liquid film, *Electrochemistry Communications*, 2008, vol. 10, pp. 1924-1926.
- [57] Zheng Longzhen, Ye Dan, Xiong Leyan, Xu Jingpeng, Tao Kun, Zou Zhijun, Huang Danlin, Kang Xiaowei, Yang Shaoming and Xia Jian, Preparation of cobalt-tetraphenylporphyrin/reduced graphene oxide nanocomposite and its application on hydrogen peroxide biosensor, *Analytica Chimica Acta*, 2013, vol. 768, pp. 69-75.
- [58] Han Shuang, Yuan Yali, Hu Lianzhe and Xu Guobao, Electrochemical derivatization of carbon surface by reduction of diazonium salts in situ generated from nitro precursors in aqueous solutions and electrocatalytic ability of the modified electrode toward hydrogen peroxide, *Electrochemistry Communications*, 2010, vol. 12, pp. 1746-1748.
- [59] Xu Jiangfeng, Wu Xingyu, Fu Gengtao, Liu Xinyu, Chen Yu, Zhou Yiming, Tang Yawen and Lu Tianhong, Fabrication of phosphonate functionalized platinum nanoclusters and their application in hydrogen peroxide sensing in the presence of oxygen, *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 80, pp. 233-239.
- [60] Hrapovic S., Liu Y. L., Male K. B. and Luong J. H. T., Electrochemical biosensing platforms using platinum nanoparticles and carbon nanotubes, *Analytical Chemistry*, 2004, vol. 76, pp. 1083-1088.
- [61] Wang J., Musameh M. and Lin Y. H., Solubilization of carbon nanotubes by Nafion toward the preparation of amperometric biosensors, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125, pp. 2408-2409.
- [62] Xie Y. Q. and Cheng I. F., Selective and rapid detection of triacetone triperoxide by double-step chronoamperometry, *Microchemical Journal*, 2010, vol. 94, pp. 166-170.

## Bibliographie

---

- [63] Parajuli S. and Miao W. J., Sensitive Determination of Hexamethylene Triperoxide Diamine Explosives, Using Electrogenerated Chemiluminescence Enhanced by Silver Nitrate, *Analytical Chemistry*, 2009, vol. 81, pp. 5267-5272.
- [64] Bratin K., Kissinger P. T., Briner R. C. and Bruntlett C. S., Determination of Nitro Aromatic, Nitramine, and Nitrate Ester Explosive Compounds in Explosive Mixtures and Gunshot Residue by Liquid-Chromatography and Reductive Electrochemical Detection, *Analytica Chimica Acta*, 1981, vol. 130, pp. 295-311.
- [65] Galik Michal, O'Mahony Aoife M. and Wang Joseph, Cyclic and Square-Wave Voltammetric Signatures of Nitro-Containing Explosives, *Electroanalysis*, 2011, vol. 23, pp. 1193-1204.
- [66] Prabu H. G., Talawar M. B., Mukundan T. and Asthana S. N., Studies on the Utilization of Stripping Voltammetry Technique in the Detection of High-Energy Materials, *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2011, vol. 47, pp. 87-95.
- [67] Ly S. Y., Kim D. H. and Kim M. H., Square-wave cathodic stripping voltammetric analysis of RDX using mercury-film plated glassy carbon electrode, *Talanta*, 2002, vol. 58, pp. 919-926.
- [68] Chen W., Wang Y., Bruckner C., Li C. M. and Lei Y., Poly[meso-tetrakis(2-thienyl)porphyrin] for the sensitive electrochemical detection of explosives, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2010, vol. 147, pp. 191-197.
- [69] Rezaei Behzad and Damiri Sajjad, Using of multi-walled carbon nanotubes electrode for adsorptive stripping voltammetric determination of ultratrace levels of RDX explosive in the environmental samples, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 183, pp. 138-144.
- [70] Vuki Maika, Shiu Kwok-Keung, Galik Michal, O'Mahony Aoife M. and Wang Joseph, Simultaneous electrochemical measurement of metal and organic propellant constituents of gunshot residues, *Analyst*, 2012, vol. 137, pp. 3265-3270.
- [71] Boehme Mario, Voelklein Friedemann and Ensinger Wolfgang, Low cost chemical sensor device for supersensitive pentaerythritol tetranitrate (PETN) explosives detection based on titanium dioxide nanotubes, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2011, vol. 158, pp. 286-291.
- [72] Riskin Michael, Ben-Amram Yaniv, Tel-Vered Ran, Chegel Vladimir, Almog Joseph and Willner Itamar, Molecularly Imprinted Au Nanoparticles Composites on Au Surfaces for the

## Bibliographie

---

Surface Plasmon Resonance Detection of Pentaerythritol Tetranitrate, Nitroglycerin, and Ethylene Glycol Dinitrate, *Analytical Chemistry*, 2011, vol. 83, pp. 3082-3088.

[73] Wang J., Bhada R. K., Lu J. M. and MacDonald D., Remote electrochemical sensor for monitoring TNT in natural waters, *Analytica Chimica Acta*, 1998, vol. 361, pp. 85-91.

[74] Wang Joseph and Thongngamdee Sompong, On-line electrochemical monitoring of (TNT) 2,4,6-trinitrotoluene in natural waters, *Analytica Chimica Acta*, 2003, vol. 485, pp. 139-144.

[75] Agui L., Vega-Montenegro D., Yanez-Sedeno P. and Pingarron J. M., Rapid voltammetric determination of nitroaromatic explosives at electrochemically activated carbon-fibre electrodes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, vol. 382, pp. 381-387.

[76] Fu X. J., Benson R. F., Wang J. and Fries D., Remote underwater electrochemical sensing system for detecting explosive residues in the field, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005, vol. 106, pp. 296-301.

[77] Wang J., Hocevar S. B. and Ogorevc B., Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultratrace levels of 2,4,6-trinitrotoluene, *Electrochemistry Communications*, 2004, vol. 6, pp. 176-179.

[78] Hrapovic S., Majid E., Liu Y., Male K. and Luong J. H. T., Metallic nanoparticle-carbon nanotube composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds, *Analytical Chemistry*, 2006, vol. 78, pp. 5504-5512.

[79] Zhang H. X., Hu J. S., Yan C. J., Jiang L. and Wan L. J., Functionalized carbon nanotubes as sensitive materials for electrochemical detection of ultra-trace 2,4,6-trinitrotoluene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, vol. 8, pp. 3567-3572.

[80] Zhang H. X., Cao A. M., Hu J. S., Wan L. J. and Lee S. T., Electrochemical sensor for detecting ultratrace nitroaromatic compounds using mesoporous SiO<sub>2</sub>-modified electrode, *Analytical Chemistry*, 2006, vol. 78, pp. 1967-1971.

[81] Fu Xu-Cheng, Chen Xing, Wang Jin, Liu Jin-Huai and Huang Xing-Jiu, Amino functionalized mesoporous silica microspheres with perpendicularly aligned mesopore channels for electrochemical detection of trace 2,4,6-trinitrotoluene, *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 56, pp. 102-107.

## Bibliographie

---

- [82] Shi G. Y., Qu Y. H., Zhai Y. Y., Liu Y., Sun Z. Y., Yang J. G. and Jin L. T., {MSU/PDDA}(n) LBL assembled modified sensor for electrochemical detection of ultratrace explosive nitroaromatic compounds, *Electrochemistry Communications*, 2007, vol. 9, pp. 1719-1724.
- [83] Liu Y., Yu Y. Y., Yang Q. Y., Qu Y. H., Liu Y. M., Shi G. Y. and Jin L. T., Trace detection of nitroaromatic compounds with layer-by-layer assembled {SBA/PSS}(n)/PDDA modified electrode, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2008, vol. 131, pp. 432-438.
- [84] Zhang L. S., Li W., Cui Z. M. and Song W. G., Synthesis of Porous and Graphitic Carbon for Electrochemical Detection, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113, pp. 20594-20598.
- [85] Zang J. F., Guo C. X., Hu F. P., Yu L. and Li C. M., Electrochemical detection of ultratrace nitroaromatic explosives using ordered mesoporous carbon, *Analytica Chimica Acta*, 2011, vol. 683, pp. 187-191.
- [86] Liang Y., Gu L., Liu X. Q., Yang Q. Y., Kajiura H., Li Y. M., Zhou T. S. and Shi G. Y., Composites of Polyaniline Nanofibers and Molecularly Imprinted Polymers for Recognition of Nitroaromatic Compounds, *Chemistry-a European Journal*, 2011, vol. 17, pp. 5989-5997.
- [87] Qu Y. H., Liu Y., Zhou T. S., Shi G. Y. and Jin L. T., Electrochemical Sensor Prepared from Molecularly Imprinted Polymer for Recognition of 1,3-Dinitrobenzene (DNB), *Chinese Journal of Chemistry*, 2009, vol. 27, pp. 2043-2048.
- [88] Riskin M., Tel-Vered R., Bourenko T., Granot E. and Willner I., Imprinting of molecular recognition sites through electropolymerization of functionalized Au nanoparticles: Development of an electrochemical TNT sensor based on pi-donor-acceptor interactions, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, pp. 9726-9733.
- [89] Fierke Melissa A., Olson Eric J., Buehlmann Philippe and Stein Andreas, Receptor-Based Detection of 2,4-Dinitrotoluene Using Modified Three-Dimensionally Ordered Macroporous Carbon Electrodes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, vol. 4, pp. 4731-4739.
- [90] Wang F., Wang W. B., Liu B. H., Wang Z. Y. and Zhang Z. P., Copolypeptide-doped polyaniline nanofibers for electrochemical detection of ultratrace trinitrotoluene, *Talanta*, 2009, vol. 79, pp. 376-382.

## Bibliographie

---

- [91] Pittman T. L., Thomson B. and Miao W. J., Ultrasensitive detection of TNT in soil, water, using enhanced electrogenerated chemiluminescence, *Analytica Chimica Acta*, 2009, vol. 632, pp. 197-202.
- [92] Wang J., Liu G. D., Wu H. and Lin Y. H., Sensitive electrochemical immunoassay for 2,4,6-trinitrotoluene based on functionalized silica nanoparticle labels, *Analytica Chimica Acta*, 2008, vol. 610, pp. 112-118.
- [93] Guo C. X., Lei Y. and Li C. M., Porphyrin Functionalized Graphene for Sensitive Electrochemical Detection of Ultratrace Explosives, *Electroanalysis*, 2011, vol. 23, pp. 885-893.
- [94] Pontie M., Sikpo L., Thouand G., Lahan R., Tapsoba I., Mallet R. and Feng T., Direct Electroanalysis of p-Nitrophenol (PNP) in Estuarine and Surface Waters by a High Sensitive Type C/p-NiTSPc Coating Carbon Fiber Microelectrode (CFME), *Electroanalysis*, 2011, vol. 23, pp. 433-441.
- [95] de Sanoit J., Vanhove E., Mailley P. and Bergonzo P., Electrochemical diamond sensors for TNT detection in water, *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, pp. 5688-5693.
- [96] Bozic R. G., West A. C. and Levicky R., Square wave voltammetric detection of 2,4,6-trinitrotoluene and 2,4-dinitrotoluene on a gold electrode modified with self-assembled monolayers, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2008, vol. 133, pp. 509-515.
- [97] Wang J. and Pumera M., Microchip flow-injection analysis of trace 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) using mercury-amalgam electrochemical detector, *Talanta*, 2006, vol. 69, pp. 984-987.
- [98] Masunaga Kumi, Hayama Kosuke, Onodera Takeshi, Hayashi Kenshi, Miura Norio, Matsumoto Kiyoshi and Toko Kiyoshi, Detection of aromatic nitro compounds with electrode polarization controlling sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, vol. 108, pp. 427-434.
- [99] Marinovic V., Marinovic S., Jovanovic M., Jovanovic J. and Strbac S., The electrochemical reduction of trinitrotoluene on a platinum wire modified by chemisorbed acetonitrile, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, vol. 648, pp. 1-7.
- [100] Yan Zhaoxiong, Xu Zhihua, Zhang Wanju, Zhao Shengfang and Xu Yu, A Novel Electrochemical Nitrobenzene Sensor Based on NiCu Alloy Electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, vol. 7, pp. 2938-2946.



## Bibliographie

---

- [101] Lagrost C., Preda L., Volanschi E. and Hapiot P., Heterogeneous electron-transfer kinetics of nitro compounds in room-temperature ionic liquids, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, vol. 585, pp. 1-7.
- [102] Yu L., Huang Y., Jin X. X., Mason A. J. and Zeng X. Q., Ionic liquid thin layer EQCM explosives sensor, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2009, vol. 140, pp. 363-370.
- [103] Forzani E. S., Lu D. L., Leright M. J., Aguilar A. D., Tsow F., Iglesias R. A., Zhang Q., Lu J., Li J. H. and Tao N. J., A Hybrid Electrochemical-Colorimetric Sensing Platform for Detection of Explosives, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, vol. 131, pp. 1390-1391.
- [104] Cizek Karel, Prior Chad, Thammakhet Chongdee, Galik Michal, Linker Kevin, Tsui Ray, Cagan Avi, Wake John, Belle Jeff La and Wang Joseph, Integrated explosive preconcentrator and electrochemical detection system for 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) vapor, *Analytica Chimica Acta*, 2010, vol. 661, pp. 117-121.
- [105] Chen J. C., Shih J. L., Liu C. H., Kuo M. Y. and Zen J. M., Disposable electrochemical sensor for determination of nitroaromatic compounds by a single-run approach, *Analytical Chemistry*, 2006, vol. 78, pp. 3752-3757.
- [106] Honeychurch K. C., Hart J. P., Pritchard P. R. J., Hawkins S. J. and Ratcliffe N. M., Development of an electrochemical assay for 2,6-dinitrotoluene, based on a screen-printed carbon electrode, and its potential application in bioanalysis, occupational and public health, *Biosensors & Bioelectronics*, 2003, vol. 19, pp. 305-312.
- [107] Wang J., Lu F., MacDonald D., Lu J. M., Ozsoz M. E. S. and Rogers K. R., Screen-printed voltammetric sensor for TNT, *Talanta*, 1998, vol. 46, pp. 1405-1412.
- [108] Trammell S., Velez F., Charles P. and Kusterbeck A., Electrochemical Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene Using Interdigitated Array Electrodes, *Analytical Letters*, 2008, vol. 41, pp. 2634-2645.
- [109] Reynolds C. A. and Underwood, Photometric Titrations of Primary Nitroparaffins, *Analytical Chemistry*, 1968, vol. 40, pp. 1983-1986.
- [110] Goodpaster J. V. and McGuffin V. L., Fluorescence quenching as an indirect detection method for nitrated explosives, *Analytical Chemistry*, 2001, vol. 73, pp. 2004-2011.



## Bibliographie

---

- [111] Meaney M. S. and McGuffin V. L., Investigation of common fluorophores for the detection of nitrated explosives by fluorescence quenching, *Analytica Chimica Acta*, 2008, vol. 610, pp. 57-67.
- [112] Campos B. B., Algarra M. and da Silva Jcge, Fluorescent Properties of a Hybrid Cadmium Sulfide-Dendrimer Nanocomposite and its Quenching with Nitromethane, *Journal of Fluorescence*, 2010, vol. 20, pp. 143-151.
- [113] Takeuchi Akito, Nishimura Yasuki, Kaifuku Yuichiro, Imanaka Tsutoshi, Natsumeda Shuichiro, Ota Hirokazu, Yamada Shu, Kurotani Ichiro, Sumino Kimiaki and Kanno Seiichiro, Determination Method for Nitromethane in Workplace Air, *Journal of Occupational Health*, 2010, vol. 52, pp. 48-51.
- [114] Alwis K. Udeni, Blount Benjamin C., Silva Lalith K., Smith Mitchell M. and Loose Karl-Hermann, Method for quantifying in blood as a potential biomarker of halonitromethane exposure, *Environmental Science and Technology*, 2008, vol. 42, pp. 2522-2527.
- [115] Miller E. W., Arnold A. P. and Astle M. J., A Polarographic Investigation of the Pseudo Acid Properties of Nitroparaffins, *Journal of the American Chemical Society*, 1948, vol. 70, pp. 3971-3975.
- [116] Turnbull David and Maron Samuel H., The ionization constants of Aci and Nitro forms of some nitroparaffins, *Journal of the American Chemical Society*, 1943, vol. 65, pp. 212-218.
- [117] Prieto F., Navarro I. and Rueda M., Impedance analysis of the mechanism for nitromethane reduction in aqueous solutions: The influence of pH, *Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, pp. 16346-16355.
- [118] Aixill W. J., Mills P. B., Compton R. G., Prieto F. and Rueda M., Electroreduction of nitromethane in aqueous solution. A surface indifferent electrocatalytic reaction, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, pp. 9187-9190.
- [119] Testa A. C. and Reinmuth W. H., Stepwise Reactions in Chronopotentiometry, *Analytical Chemistry*, 1961, vol. 33, pp. 1320-1324.
- [120] Guidelli R. and Foresti M. L., Double-Layer Structure and Mechanism of Electrode-Reactions .1. Nitromethane Reduction on Mercury from Aqueous-Solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1978, vol. 88, pp. 65-77.

## Bibliographie

---

- [121] Jacq J., Reactions Chimiques Et Electrochimiques Couplees .I. Systemes Redox Simples, *Electrochimica Acta*, 1967, vol. 12, pp. 1-20.
- [122] Jacq J., Reactions Chimiques Et Electrochimiques Couplees En Regime Stationnaire .2. Systemes Redox Consecutifs, *Electrochimica Acta*, 1967, vol. 12, pp. 1345-1361.
- [123] Prieto F., Rueda M. and Compton R. G., Salt and isotope effects upon a multistep electrode reaction: the reduction of nitromethane on mercury, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, vol. 474, pp. 60-68.
- [124] Prieto F., Rueda M., Navarro I., SluytersRehbach M. and Sluyters J. H., Impedance voltammetric analysis of a consecutive E-C-E mechanism with two diffusing intermediates with application to the reduction of nitromethane, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, vol. 405, pp. 1-14.
- [125] Prieto F., Rueda M., Navarro I., Sluytersrehbach M. and Sluyters J. H., Analysis of the Faradaic Admittance for an Ece Mechanism in the Case of Non-Randles Behavior with Frequency and Its Application to Nitromethane Reduction, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, vol. 327, pp. 1-23.
- [126] Rueda M., Sluytersrehbach M. and Sluyters J. H., The Theory of the Interfacial Impedance in the Case of the Ece and the Ecce Mechanism and Its Application to the Electrochemical Reduction of Nitromethane on Mercury from Aqueous 1-M Kcl at Ph-9, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1989, vol. 261, pp. 23-38.
- [127] Prieto F., Webster R. D., Alden J. A., Aixill W. J., Waller G. A., Compton R. G. and Rueda M., Electrode processes with coupled chemistry. Heterogeneous or homogeneous chemical reaction? The reduction of nitromethane in basic aqueous solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, vol. 437, pp. 183-189.
- [128] Mills P. B., Aixill W. J., Prieto F., Alden J. A., Compton R. G. and Rueda M., Heterogeneous ECE processes at channel electrodes: Voltammetric waveshape theory. Application to the reduction of nitromethane at platinum electrodes, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, pp. 6573-6578.
- [129] Aixill W. J., Alden J. A., Prieto F., Waller G. A., Compton R. G. and Rueda M., Heterogeneous ECE processes at channel electrodes: Analytical theory. Distinguishing hetero- and homogeneous ECE reactions, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, pp. 1515-1521.

## Bibliographie

---

- [130] Zheng H. J., Ma C. N., Wang W. and Huang J. G., Nanorod tungsten carbide thin film and its electrocatalytic activity for nitromethane electroreduction, *Electrochemistry Communications*, 2006, vol. 8, pp. 977-981.
- [131] Wang Lu, Zhang Xiuhua, Xiong Huayu and Wang Shengfu, A novel nitromethane biosensor based on biocompatible conductive redox graphene-chitosan/hemoglobin/graphene/room temperature ionic liquid matrix, *Biosensors & Bioelectronics*, 2010, vol. 26, pp. 991-995.
- [132] Wang Y. M., Xiong H. Y., Zhang X. H., Ye Y. and Wang S. F., Nitromethane biosensor based on four heme proteins modified glassy carbon electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2012, vol. 674, pp. 17-22.
- [133] Boutros J. and Bayachou M., Myoglobin as an efficient electrocatalyst for nitromethane reduction, *Inorganic Chemistry*, 2004, vol. 43, pp. 3847-3853.
- [134] Connor J. A. and Ebsworth E. A. V., Peroxy Compounds of Transition Metals, *Advances in Inorganic Chemistry*, 1964, vol. 6, pp. 279-381.
- [135] Patel C. C. and Mohan M. S., Nature of the Colour-Forming Species in Peroxy Titanium Sulphate, *Nature*, 1960, vol. 186, pp. 803-804.
- [136] Muhlebac.J, Muller K. and Schwarze.G, Peroxo Complexes of Titanium, *Inorganic Chemistry*, 1970, vol. 9, pp. 2381-2390.
- [137] Schwarzenbach Dieter, Structure of a Chelated Dinuclear Peroxytitanium(Iv), *Inorganic Chemistry*, 1970, vol. 9, pp. 2391-2397.
- [138] Bedioui Fethi, Voltampérométrie - Introduction, *Techniques de l'Ingénieur P 2125*, 1999.
- [139] Bedioui Fethi and Griveau Sophie, Voltampérométrie - Phénomènes préalables ou couplés au transfert électronique, *Techniques de l'ingénieur P 2127v2*, 2008.
- [140] Trémillon Bernard, *Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 1 : Réactions en solution*, Paris: Masson, 1993.
- [141] Trémillon Bernard, *Electrochimie analytique et réactions en solution, Tome 2 : Réactions et méthodes électrochimiques*, Paris: Masson, 1993.

## Bibliographie

---

- [142] Zoski Cynthia G., *Handbook of electrochemistry*, Amsterdam (Netherlands): Elsevier, 2007.
- [143] Bard Allen J. and Faulkner Larry R., *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications, 2nd edition*, New York (USA): John Wiley and Sons Inc., 2001.
- [144] Bedioui Fethi and Griveau Sophie, Voltampérométrie - Perfectionnement des performances, *Techniques de l'ingénieur P 2128v2*, 2009.
- [145] Fischer Lee M., Tenje Maria, Heiskanen Arto R., Masuda Noriyuki, Castillo Jaime, Bentien Anders, Emneus Jenny, Jakobsen Mogens H. and Boisen Anja, Gold cleaning methods for electrochemical detection applications, *Microelectronic Engineering*, 2009, vol. 86, pp. 1282-1285.
- [146] Alonso-Lomillo M. Asuncion, Dominguez-Renedo Olga, Hernandez-Martin Alba and Arcos-Martinez M. Julia Horseradish peroxidase covalent grafting onto screen-printed carbon electrodes for levetiracetam chronoamperometric determination, *Analytical Biochemistry*, 2009, vol. 395, pp. 86-90.
- [147] Denayer J., Delhalle J. and Mekhalif Z., Comparative study of copper surface treatment with self-assembled monolayers of aliphatic thiol, dithiol and dithiocarboxylic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, vol. 637, pp. 43-49.
- [148] Platzer Nicole and Dallery Laurence, Résonance magnétique nucléaire - Aspects théoriques, *Techniques de l'Ingénieur P 2880*, 2006.
- [149] Roussel Jean-Claude, Spectrométrie par résonance magnétique nucléaire, *Techniques de l'Ingénieur P 2880 (archive)*, 1996.
- [150] Canet Daniel, *La RMN - Concepts et méthodes*, Paris: InterEditions, 1991, pp. 96.
- [151] Duc Tran Minh, Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation, *Techniques de l'Ingénieur P 2625*, 1999.
- [152] Petru F., The polarographic study of some simple nitroparaffins, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1947, vol. 12, pp. 620-629.
- [153] Ortiz B., Saby C., Champagne G. Y. and Belanger D., Electrochemical modification of a carbon electrode using aromatic diazonium salts. 2. Electrochemistry of 4-nitrophenyl modified glassy carbon electrodes in aqueous media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1998, vol. 455, pp. 75-81.

## Bibliographie

---

- [154] Rubinstein I., Voltammetric study of nitrobenzene and related-compounds on solid electrodes in aqueous-solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1985, vol. 183, pp. 379-386.
- [155] Martin G., Martin M.L. and Gouesnard J.P., *<sup>15</sup>N-NMR spectroscopy*, Berlin New-York: Elsevier-Verlag, 1981.
- [156] Levy G.C. and Lichter R.L., *Nitrogen-15 Magnetic Resonance Spectroscopy*, New-York: John Wiley & Sons, 1979.
- [157] Iversen P. E., Organic electrosyntheses .4. Preparation of azoxymethane and 1,2-dimethylhydrazine from nitromethane and of azoxycyclopropane from nitrocyclopropane, *Chemische Berichte-Recueil*, 1971, vol. 104, pp. 2195-2198.
- [158] Delile Sebastien, Maillou Thierry, Palmas Pascal, Lair Virginie and Cassir Michel, Optimization of the electrochemical reduction of nitromethane for the development of an integrated portable sensor, *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 99, pp. 94-101.
- [159] Ulman A., Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chemical Reviews*, 1996, vol. 96, pp. 1533-1554.
- [160] Mandler Daniel and Kraus-Ophir Shlomit, Self-assembled monolayers (SAMs) for electrochemical sensing, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, vol. 15, pp. 1535-1558.
- [161] Kumar A., Pandey M. K., Anandakathir R., Mosurkal R., Parmar V. S., Watterson A. C. and Kumar J., Sensory response of pegylated and siloxanated 4,8-dimethylcoumarins: A fluorescence quenching study by nitro aromatics, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2010, vol. 147, pp. 105-110.
- [162] Naik R. J. and Kulkarni M. V., Fluorometric investigation of the interaction between nitrophenols and 7-hydroxy-4-azidomethylcoumarin, *Journal of Luminescence*, 2010, vol. 130, pp. 2065-2071.
- [163] Laibinis P. E., Whitesides G. M., Allara D. L., Tao Y. T., Parikh A. N. and Nuzzo R. G., Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of normal-alkanethiols on the coinage metal-surfaces, Cu, Ag, Au, *Journal of the American Chemical Society*, 1991, vol. 113, pp. 7152-7167.

## Bibliographie

---

- [164] Laibinis P. E. and Whitesides G. M., Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, vol. 114, pp. 9022-9028.
- [165] Gooding J. Justin, Advances in interfacial design sensors: Aryl diazonium salts for electrochemical biosensors and for modifying carbon and metal electrodes, *Electroanalysis*, 2008, vol. 20, pp. 573-582.
- [166] Liu Guozhen, Luais Erwann and Gooding J. Justin, The Fabrication of Stable Gold Nanoparticle-Modified Interfaces for Electrochemistry, *Langmuir*, 2011, vol. 27, pp. 4176-4183.
- [167] Delamar M., Hitmi R., Pinson J. and Saveant J. M., Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, vol. 114, pp. 5883-5884.
- [168] Belanger Daniel and Pinson Jean, Electrografting: a powerful method for surface modification, *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40, pp. 3995-4048.
- [169] Mahouche-Chergui Samia, Gam-Derouich Sarra, Mangeney Claire and Chehimi Mohamed M., Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces, *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40, pp. 4143-4166.
- [170] Pinson J. and Podvorica F., Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chemical Society Reviews*, 2005, vol. 34, pp. 429-439.
- [171] Andrieux C. P. and Pinson J., The standard redox potential of the phenyl radical/anion couple, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125, pp. 14801-14806.
- [172] Elofson R. M. and Gadallah F. F., Substituent effects in polarography of aromatic diazonium salts, *Journal of Organic Chemistry*, 1969, vol. 34, pp. 854-857.
- [173] Yu Samuel S. C., Tan Emelyn S. Q., Jane Reuben T. and Downard Alison J., An electrochemical and XPS study of reduction of nitrophenyl films covalently grafted to planar carbon surfaces, *Langmuir*, 2007, vol. 23, pp. 11074-11082.

## Bibliographie

---

- [174] Hutchison J. E., Postlethwaite T. A. and Murray R. W., Molecular films of thiol-derivatized tetraphenylporphyrins on gold - film formation and electrocatalytic dioxygen reduction, *Langmuir*, 1993, vol. 9, pp. 3277-3283.
- [175] Qu J. Y., Yan S., Qu X. H. and Dong S. J., Electrocatalytic reduction of oxygen at multi-walled carbon nanotubes and cobalt porphyrin modified glassy carbon electrode, *Electroanalysis*, 2004, vol. 16, pp. 1444-1450.
- [176] VanGalen D. A. and Majda M., Irreversible self-assembly of monomolecular layers of a cobalt(ii) hexadecyltetrapyridylporphyrin amphiphile at gold electrodes and its catalysis of oxygen reduction, *Analytical Chemistry*, 1988, vol. 60, pp. 1549-1553.
- [177] Ye J. S., Wen Y., De Zhang W., Cui H. F., Gan L. M., Xu G. Q. and Sheu F. S., Application of multi-walled carbon nanotubes functionalized with hemin for oxygen detection in neutral solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, vol. 562, pp. 241-246.
- [178] Gross Andrew J., Bucher Christophe, Coche-Guerente Liliane, Labbe Pierre, Downard Alison J. and Moutet Jean-Claude, Nickel (II) tetraphenylporphyrin modified surfaces via electrografting of an aryldiazonium salt, *Electrochemistry Communications*, 2011, vol. 13, pp. 1236-1239.
- [179] Kim Seul Ki and Jeon Seungwon, Improved electrocatalytic effect of carbon nanomaterials by covalently anchoring with CoTAPP via diazonium salt reactions, *Electrochemistry Communications*, 2012, vol. 22, pp. 141-144.
- [180] Picot Matthieu, Nicolas Irene, Poriel Cyril, Rault-Berthelot Joelle and Barriere Frederic, On the nature of the electrode surface modification by cathodic reduction of tetraarylporphyrin diazonium salts in aqueous media, *Electrochemistry Communications*, 2012, vol. 20, pp. 167-170.
- [181] Paul-Roth Christine, Rault-Berthelot Joelle, Simonneaux Gerard, Poriel Cyril, Abdalilah Mohammed and Letessier Julien, Electroactive films of poly(tetraphenylporphyrins) with reduced bandgap, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, vol. 597, pp. 19-27.
- [182] Rault-Berthelot Joelle, Paul-Roth Christine, Poriel Cyril, Juillard Sandrine, Ballut Severine, Drouet Samuel and Simonneaux Gerard, Comparative behaviour of the anodic oxidation of mono-, di- and tetra-arylporphyrins: Towards new electroactive materials with variable bandgaps, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2008, vol. 623, pp. 204-214.



## Bibliographie

---

- [183] Bedioui F., Devynck J. and Biedcharreton C., Immobilization of metalloporphyrins in electropolymerized films - design and applications, *Accounts of Chemical Research*, 1995, vol. 28, pp. 30-36.
- [184] Lin Zhenyu, Chen Jinhua, Chi Yuwu, Qui Bin, Lin Jinming and Chen Guonan, Electrochemiluminescent behavior of luminol on the glassy carbon electrode modified with CoTPP/MWNT composite film, *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53, pp. 6464-6468.
- [185] Bedioui F., Trevin S., Devynck J., Lantoine F., Brunet A. and Devynck M. A., Elaboration and use of nickel planar macrocyclic complex-based sensors for the direct electrochemical measurement of nitric oxide in biological media, *Biosensors & Bioelectronics*, 1997, vol. 12, pp. 205-212.
- [186] De Wael K., Westbroek P., Bultinck P., Depla D., Vandenabeele P., Adriaens A. and Temmerman E., Study of the deposition and Raman and XPS characterization of a metal ion tetrasulphonated phthalocyanine layer at gold surfaces: density functional theory calculations to model the vibrational spectra, *Electrochemistry Communications*, 2005, vol. 7, pp. 87-96.
- [187] Trevin S., Bedioui F., Villegas M. G. G. and BiedCharreton C., Electropolymerized nickel macrocyclic complex-based films: Design and electrocatalytic application, *Journal of Materials Chemistry*, 1997, vol. 7, pp. 923-928.
- [188] Ureta-Zanartu M. S., Alarcon A., Berrios C., Cardenas-Jiron G. I., Zagal J. and Gutierrez C., Electropreparation and characterization of polyNiTSPc films. An EQCM study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, vol. 580, pp. 94-104.
- [189] Harris P. J. F., Fullerene-related structure of commercial glassy carbons, *Philosophical Magazine*, 2004, vol. 84, pp. 3159-3167.
- [190] Roslonek G. and Taraszewska J., Electrocatalytic oxidation of alcohols on glassy-carbon electrodes electrochemically modified with nickel tetraazamacrocyclic complexes - mechanism of film formation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1992, vol. 325, pp. 285-300.



---

# Listes

## Liste des tableaux

Tableau I.1. Structure chimique de quelques explosifs. ....	17
Tableau II.1. Comparaison des techniques voltampérométriques selon les différents facteurs déterminants. ....	56
Tableau III.1. Déplacement chimique $\delta$ (en ppm), constante de couplage $J$ (en Hz), nombre d'hydrogènes $nH$ ou carbones $nC$ par signal et largeur de raie à mi-hauteur $\Delta v_{1/2}$ (en Hz) pour le NM et chaque produit identifié dans sa réduction électrochimique. Les mesures ont été réalisées directement dans la solution électrolytique. ....	87
Tableau IV.1. Nom, abréviation et structure des thiols utilisés pour la fonctionnalisation par formation d'une SAM sur électrode d'or. ....	97
Tableau IV.2. Données obtenues avec les dépôts de thiols et l'électrode d'or non fonctionnalisée avec $[NM] = 1 \text{ mM}$ : le potentiel de réduction de l'oxygène $E(O_2)$ , le potentiel de réduction du NM $E(NM)$ , le potentiel auquel débute ( $I \leq -10 \mu A$ ) la réduction de la SAM et / ou des protons $E(SAM \text{ ou } H^+)$ , la valeur de courant résiduel au potentiel de pic du NM $I_{rés.}(NM)$ et l'intensité de réduction du NM avec soustraction du courant résiduel $I(NM)$ . ....	99
Tableau IV.3. Données obtenues avec les dépôts de MU-OH sur électrode de cuivre et d'or ainsi que les données obtenues sur les électrodes non-fonctionnalisées avec $[NM] = 100 \mu M$ : le potentiel de réduction de l'oxygène $E(O_2)$ , le potentiel de réduction du NM $E(NM)$ , le potentiel auquel débute ( $I \leq -10 \mu A$ ) la réduction de la SAM et / ou des protons $E(SAM \text{ ou } H^+)$ , la valeur de courant résiduel au potentiel de pic du NM $I_{rés.}(NM)$ et l'intensité de réduction du NM avec soustraction du courant résiduel $I(NM)$ . ....	106
Tableau IV.4. Nom, abréviation et structure des précurseurs utilisés pour la fonctionnalisation par greffage électrochimique de diazonium. ....	110
Tableau IV.5. Données obtenues avec les dépôts de diazonium sur l'électrode d'or avec $[NM] = 100 \mu M$ : le potentiel de réduction de l'oxygène $E(O_2)$ , le potentiel de réduction du NM $E(NM)$ , le potentiel auquel débute ( $I \leq -10 \mu A$ ) le mur de réduction $E(mur)$ , la valeur de courant résiduel au potentiel de pic du NM $I_{rés.}(NM)$ et l'intensité de réduction du NM avec soustraction du courant résiduel $I(NM)$ . ....	116

## Liste des figures

Figure I.1. Pression de vapeur de quelques explosifs à 25°C, données provenant de [22]. .....	18
Figure I.2. (A) : Schéma de réduction du NM prenant en compte le caractère hétérogène du mécanisme. (B) : Proposition schématique des barrières d'énergie lors de la réaction [118]. ....	33
Figure I.3. Schéma de réduction du NM électrocatalysé par une protéine comprenant un atome de fer (symbolisée par $-Fe^n-$ ) [133]. ....	37
Figure II.1. Schéma de principe de Nébulex. ....	42
Figure II.2. Photographie du système de buses et schéma de la chambre de nébulisation. .....	43
Figure II.3. Photographies prises par caméra rapide des sprays formés par deux configurations de buses différentes. (A) : écoulement liquide (B) : spray homogène. ....	43
Figure II.4. Photographie du prototype Nébulex V1. ....	44
Figure II.5. Spectres d'absorption de $TiOSO_4$ avec ajouts croissants de $H_2O_2$ . Encart : droite d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration en $H_2O_2$ . ....	45
Figure II.6. Essai de détection par colorimétrie de 2 ppm <sub>v</sub> de $H_2O_2$ avec Nébulex. ....	46
Figure II.7. Schéma du montage expérimental de génération de vapeurs. ....	47
Figure II.8. Séquence de balayage de potentiel utilisée en LSV (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite). ....	51
Figure II.9. Séquence de balayage de potentiel utilisée en CV (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite). ....	52
Figure II.10. Séquence de balayage de potentiel utilisée en DPV (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite). ....	53

## Listes

Figure II.11. Séquence de balayage de potentiel utilisée en SWV (gauche) et exemple de courbe courant-potentiel obtenue (droite). .....	54
Figure II.12. Photographie de la cuve de nébulisation adaptée pour l'électrochimie, de la cellule en flux comportant la SPE et du potentiostat compact (de gauche à droite) .....	59
Figure II.13. Photo d'une SPE (gauche) et comparatif d'encombrement entre un système classique à 3 électrodes et une SPE (droite) .....	59
Figure II.14. Schéma du montage utilisé pour les détections de vapeurs de NM par électrochimie avec le prototype Nébulex (la flèche bleue indique le sens de circulation du liquide).....	60
Figure II.15. Schéma de principe d'un spectromètre RMN (inspiré de [150]). .....	63
Figure II.16. Schéma de principe d'un spectromètre PM-IRRAS.....	67
Figure II.17. Schéma de principe d'un spectromètre XPS.....	69
Figure III.1. Evolution du potentiel du pic de réduction du NM en fonction du pH. Mesure sur électrode de travail en mercure avec une concentration en NM de 1 mM. ....	73
Figure III.2. Evolution du courant du pic de réduction du NM en fonction du pH. Mesure sur électrode de travail en mercure avec une concentration en NM de 1 mM. ....	74
Figure III.3. Comparaison des performances de différents matériaux d'électrode de travail par DPV dans la solution électrolytique tamponnée à pH 7,5 sans NM (noire) et avec 250 $\mu$ M de NM (rouge) : acier inoxydable (A), mercure (B), or (C), cuivre (D), carbone vitreux (E) et nickel (F).....	75
Figure III.4. Comparaison des performances des différentes techniques voltampérométriques sur électrode d'or dans la solution électrolytique tamponnée à pH 7,5 sans NM (noire) et avec 250 $\mu$ M de NM (rouge) : LSV (A), CV (B), DPV (C) et SWV (D). Les paramètres utilisés pour chaque technique sont détaillés dans le paragraphe suivant. ....	77
Figure III.5. Comparaison de la répétabilité entre plusieurs mesures successives sur électrode d'or dans la solution électrolytique tamponnée à pH 7,5 contenant 250 $\mu$ M de NM par DPV (A) et SWV (B).....	78

## Listes

Figure III.6. Détermination des performances de détection par ajouts de 10 à 60 $\mu\text{M}$ de NM en absence (A) et en présence (B) d'oxygène dissous dans la solution électrolytique tamponnée à pH 7,5. Mesure sur électrode d'or par SWV avec les paramètres décrits au paragraphe III.1.3. ....	79
Figure III.7. Schéma de réduction du NM en milieu aqueux d'après [117].....	80
Figure III.8. Réduction du NM par CV avec des vitesses de balayage de 20, 50 et 80 mV/s. Mesures avec une électrode de travail en or avec une concentration en NM de 250 $\mu\text{M}$ . .81	
Figure III.9. Voltampérométries cycliques du NM (rouge) et de la NMHA (verte) à 80 mV/s entre -0,9 et 0,25 V avec un potentiel de départ de -0,4 V. Les flèches indiquent le sens du balayage de potentiel pour le NM et pour la NMHA. ....	82
Figure III.10 Comparaison de la vague de réduction du NM (rouge) à celle de l'acide maléique (bleue) tous deux à 2 mM en milieu acide nitrique pH 1,8 (A) et en milieu tampon phosphate à pH 7,5 (B).....	82
Figure III.11. Spectre RMN $^1\text{H}$ pré-saturé d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM après électrolyse quasi-totale sur électrode d'or.....	83
Figure III.12. Spectres RMN $^1\text{H}$ pré-saturés à différents temps d'électrolyse d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM sur électrode d'or de diamètre 3 mm.....	85
Figure III.13. Electrolyse d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 1 mM de NM avec une feuille d'or de 2 $\text{cm}^2$ en tant que WE (ajout du NM à $t = 1$ h).....	88
Figure III.14. Schéma de la zone de courant intégrée pour le calcul du nombre d'électrons échangés (zone grisée) suivant 3 méthodes différentes de correction du courant résiduel (même chronoampérogramme que la Figure III.13).....	89
Figure III.15. Electrolyse d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 10 mM (ajoutés à $t = 0,5$ h) de NM avec une WE en or de 7 $\text{mm}^2$ (la zone grisée correspond au courant intégré) et spectres RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ de la solution après 5,5 h d'électrolyse. ....	89
Figure IV.1. Schéma de la formation d'une SAM de thiols sur or .....	96
Figure IV.2. Essais de détection du NM par SWV avec un dépôt de M-aniline (A), MU-NH $_2$ (B), MUA (C), M-coum (D), MU-pyrrol (E) et MU-OH (F). Solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 1 mM de NM (courbe rouge). ....	98

## Listes

Figure IV.3. Balayages en SWV avec un dépôt de MU-OH dans une solution électrolytique ne contenant pas de tampon : 1 <sup>er</sup> balayage (noir), 2 <sup>ème</sup> balayage (bleu) et 3 <sup>ème</sup> balayage (cyan). .....	100
Figure IV.4. Comparaison des essais de détection du NM sur électrode d'or sans dépôt (A) ou sur électrode d'or recouverte d'une SAM de MU-OH (B). Solution électrolytique tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100 µM de NM (courbe rouge). .....	101
Figure IV.5. Spectre PM-IRRAS d'un dépôt de MU-OH sur plaque d'or. ....	102
Figure IV.6. Spectres XPS d'un dépôt de MU-OH sur plaque dorée : vue générale (A), orbitale 2s du carbone (B), orbitale 2p du soufre (C), orbitale 4f de l'or (D) et orbitale 2s de l'oxygène (E). ....	102
Figure IV.7. Spectres XPS de l'orbitale 2p du soufre d'un dépôt de MU-OH sur plaque dorée avant (A) et après (B) essai de détection du NM par électrochimie. ....	103
Figure IV.8. Comparaison des essais de détection du NM sur électrode de cuivre sans dépôt (A) ou sur électrode de cuivre recouverte d'une SAM de MU-OH (B). Solution électrolytique tamponnée à pH7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100 µM de NM (courbe rouge). ....	105
Figure IV.9. Voltampérogrammes de dépôts de BrPD par 5 cycles à 25mV/s sur électrode d'or (A) et sur électrode de GC (B). Cycle 1 en noir, cycles 2 à 5 en dégradé de bleu. ...	111
Figure IV.10. Etude du couple ferri-ferrocyanure (2 mM) dans une solution tamponnée à pH 7,5 par CV à 100 mV/s sur or (A) et sur GC (B) ; électrode non fonctionnalisée (courbe noire) ou fonctionnalisée avec un dépôt de BrPD (courbe rouge). ....	112
Figure IV.11. Essais de détection du NM sur électrode de GC sans dépôt (A) et avec dépôt de BrPD (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100 µM de NM (courbe rouge). ....	113
Figure IV.12. Essais de détection du NM sur électrode d'or sans dépôt (A) et avec dépôt de NPD (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100 µM de NM (courbe rouge). ....	113

## Listes

- Figure IV.13. Essais de détection du NM sur électrode d'or sans dépôt (A) et avec dépôt de BrPD (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge).....114
- Figure IV.14. Voltampérogramme de dépôt du BrPD dans les conditions optimisées (A) et essai de détection du NM avec ce dépôt (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge).....115
- Figure IV.15. Détermination des performances de détection par ajouts de 10 à 60  $\mu\text{M}$  de NM sur électrode d'or sans dépôt (A) et avec dépôt de BrPD dans les conditions optimisées (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous. ....116
- Figure IV.16. Spectres XPS des orbitales C-1s (A), N-1s (B), Br-3d (C) et Au-4f (D) d'un dépôt de BrPD réalisé sur plaque dorée par 5 cycles à 25 mV/s dans une solution de BrPD à 5 mM dans l'AcN. ....118
- Figure IV.17 Structure d'une porphyrine (gauche) et d'une phtalocyanine (droite) toutes deux non substituées et sans métal central. ....119
- Figure IV.18. Essais de détection du NM sur électrode d'or sans dépôt (A), électrode d'or avec dépôt de CoTPP (B), électrode de GC sans dépôt (C) et électrode de GC avec dépôt de CoTPP (D). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en l'absence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge).....121
- Figure IV.19. (A) : Voltampérogrammes d'électro-dépôt de NiTSPc sur électrode de GC. Cycle 1 en pointillés, cycles 10, 20, 30, 40, 50 et 60 en dégradé de bleu (foncé vers clair). (B) : Essai de détection du NM avec cette fonctionnalisation. Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge). ....122
- Figure IV.20. Mesure par CV du couple redox du nickel avant (noir) et après (rouge) essai de détection du NM. Mesures réalisées en solution aqueuse basique (NaOH 0,1 M) de 0,2 à 0,6 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.....123
- Figure IV.21. (A) : Essai de détection du NM avec un dépôt de NiTSPc sur électrode d'or. Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100  $\mu\text{M}$  de NM (courbe rouge). (B) : Mesure par CV du couple redox du nickel avant (noir) et après (rouge) essai de détection du NM. Mesures

## Listes

réalisées en solution aqueuse basique (NaOH 0,1 M) de 0,3 à 0,5 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	124
Figure IV.22. Essai de détection du NM avec une électrode d'or recouverte d'un co-dépôt de FeTSPc dans une matrice chitosan. Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous sans NM (courbe noire) et avec 100 $\mu$ M de NM (courbe rouge).....	125
Figure V.1. Voltampérométrie cyclique du couple ferri-ferrocyanure à 1 mM dans une solution tamponnée à pH 7,5 sur électrode d'or de laboratoire (rouge) et sur SPE (bleu). Mesure à 100 mV/s avec une électrode de référence Ag/AgCl KCl 3 M double jonction dans les deux cas.....	130
Figure V.2. Exemple de voltampérogrammes obtenus avec une SPE en pleine échelle (A) et avec échelle recentrée sur la mesure à blanc (B). Mesure par SWV dans une solution tamponnée à pH 7,5 en présence d'oxygène dissous avec des concentrations en NM de 0 à 1000 $\mu$ M par pas de 200 $\mu$ M.....	131
Figure V.3. (A) : Voltampérogrammes de détection avec 1 courbe par minute : 1 <sup>ère</sup> minute (noire), minutes 2 à 5 (bleues foncées), minutes 6 à 10 (bleues claires), minutes 11 à 15 (oranges) et minutes 16 à 20 (rouges). (B) : Tracé du courant au potentiel de pic en fonction du temps. Mesure par SWV de -0,4 à -0,8 V, ajouts de NM à t = 10 et 15 minutes.....	133
Figure V.4. Montage expérimental utilisé pour détecter des vapeurs de NM avec un système de bullage. Les flèches sur la photo de droite indiquent le sens de circulation de l'air dans la cellule. ....	134
Figure V.5. (A) : Voltampérogrammes de détection des vapeurs de NM (100 ppm <sub>v</sub> ) avec le système de bulleur. Les courbes grises correspondent à l'aspiration de l'air ambiant et les courbes rouges à l'aspiration dans le générateur de vapeurs. (B) : Courant au potentiel de réduction du NM en fonction du temps. La zone de bruit est représentée par la bande grisée. ....	135
Figure V.6. Voltampérogrammes obtenus avec une SPE dans la cellule en flux sans module de goutte à goutte avec la pompe à 20 % (courbe bleue) et à 50 % (courbe rouge) de sa puissance maximale et voltampérogramme obtenu après intégration du module goutte à goutte avec la pompe à puissance maximale (courbe verte). Mesure par SWV avec la solution tamponnée à pH 7,5 sans NM. ....	139



## Listes

Figure V.7. Voltampérogrammes obtenus avec une SPE dans la cellule en flux sans NM (noir), 10 $\mu\text{M}$ (orange clair), 20 $\mu\text{M}$ (orange foncé) et 30 $\mu\text{M}$ de NM (rouge). Mesure par SWV avec la solution tamponnée à pH 7,5 et circulation de solution à un débit de 3 mL.min <sup>-1</sup> . La zone de bruit est représentée par les barres d'erreur sur la mesure sans NM.....	139
Figure V.8. (A) : Voltampérogrammes de détection des vapeurs de NM (8 ppm <sub>v</sub> ) avec Nébulex. Les courbes grises correspondent à l'aspiration de l'air ambiant et les courbes rouges à l'aspiration dans le générateur de vapeurs. (B) : Courant au potentiel de réduction du NM en fonction du temps. La zone de bruit est représentée par la bande grisée. ....	140
Figure V.9. (A) : Voltampérogrammes de détection des vapeurs de NM (90 ppm <sub>v</sub> ) avec Nébulex. Les courbes grises correspondent à l'aspiration de l'air ambiant et les courbes rouges à l'aspiration dans le générateur de vapeurs. (B) : Courant au potentiel de réduction du NM en fonction du temps. La zone de bruit est représentée par la bande grisée. ....	141
Figure V.10. Photographie du montage expérimental utilisé lors des essais de détection de vapeurs de NM en mesure d'ambiance avec Nébulex. ....	142
Figure V.11. (A) : Voltampérogrammes de détection des vapeurs de NM en mesure d'ambiance avec Nébulex. Les courbes grises correspondent à l'aspiration de l'air ambiant et les courbes rouges à l'aspiration dans le générateur de vapeurs. (B) : Courant au potentiel de réduction du NM en fonction du temps. La zone de bruit est représentée par la bande grisée.....	142
Figure A2.1. Profils de concentration en fonction de x en régime de diffusion stationnaire (A) et en régime de diffusion naturelle (B).....	188
Figure A3.1. Spectre RMN <sup>1</sup> H pré-saturé d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 5 mM de NM après 48 h d'électrolyse sur électrode d'or ( $\varnothing = 3$ mm) avec la contre électrode dans un compartiment séparé et relié à la cellule par une jonction liquide. ....	190
Figure A3.2. Carte RMN à deux dimensions <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C (sans pré-saturation de l'eau) d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM (enrichi en carbone-13) après 72 h d'électrolyse sur électrode d'or ( $\varnothing = 3$ mm) sans séparation de la contre électrode du reste de la cellule. Région correspondant aux signaux du formaldoxime (3) et de l'acide formique (2). ....	191

## Listes

---

Figure A3.3. Carte RMN à deux dimensions  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  (sans pré-saturation de l'eau) d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM (enrichi en carbone-13) après 72 h d'électrolyse sur électrode d'or ( $\varnothing = 3$  mm) sans séparation de la contre électrode du reste de la cellule. Région correspondant aux signaux de la méthylamine (1), de l'azoxyméthane (4) et le la NMHA. ....191

Figure A3.4. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM (enrichi en carbone-13) après 24 h d'électrolyse sur électrode d'or ( $\varnothing = 3$  mm) sans séparation de la contre électrode du reste de la cellule. ....192

Figure A3.5. Spectre RMN  $^{14}\text{N}$  d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM après 24 h d'électrolyse sur électrode d'or ( $\varnothing = 3$  mm) sans séparation de la contre électrode du reste de la cellule. ....193

### Liste des annexes

Annexe 1 : Liste des communications.....	182
Annexe 2 : Aspects théoriques de l'électrochimie .....	184
Annexe 3 : Spectres RMN supplémentaires .....	190



---

# **Annexes**

### Annexe 1 : Liste des communications

#### Articles de Revue

S. Delile, A. Aussage, T. Maillou, P. Palmas, V. Lair, M. Cassir, Detection of vapors of nitromethane by electrochemical measurement with a solubilization device, *Talanta*, en cours de rédaction

S. Delile, T. Maillou, P. Palmas, C. Méthivier, C.M. Pradier, V. Lair, M. Cassir, Functionalization of a gold electrode for the sensitivity enhancement of the electrochemical detection of nitromethane, *Electroanalysis*, en cours de rédaction

S. Delile, T. Maillou, P. Palmas, V. Lair, M. Cassir, optimization of the electrochemical reduction of nitromethane for the development of an integrated portable sensor, *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 99, pp. 94-101

#### Congrès

S. Delile, T. Maillou, P. Palmas, V. Lair, M. Cassir, Optimization of the electrochemical reduction of nitromethane for the development of an integrated portable sensor, *64th annual meeting of the international society of electrochemistry, 8 au 13 septembre 2013, Santiago de Querétaro (Mexique)* : **communication orale**

S. Delile, T. Maillou, P. Palmas, V. Lair, M. Cassir, Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces par concentration en milieu liquide, *Journées d'Electrochimie, 8 au 12 juillet 2013, Paris* : **communication orale**

T. Maillou, S. Delile, P. Palmas, M. Bousquet, S. Beaugrand, V. Lair, M. Cassir, Device for the monitoring vapour of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NM, *Réunion du club des microcapteurs chimiques, 28 et 29 mai 2013, Monts* : **poster**

T. Maillou, S. Delile, P. Palmas, M. Bousquet, S. Beaugrand, M. Cassir, V. Lair, Nebulex : device detector for monitoring vapour of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NM, *2nd European conference on the detection of explosives, 13 au 15 mars 2013, Rome (Italie)* : **poster**

## Annexes

---

S. Delile, T. Maillou, P. Palmas, V. Lair, M. Cassir, Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces par concentration en milieu liquide, *Journées de la section régionale Centre-Ouest de la Société Chimique de France*, 12 au 14 décembre 2012, Poitiers : **communication orale**

E. Pasquinet, S. Delile, T. Maillou, P. Palmas, M. Bousquet, S. Beaugrand, V. Lair, M. Cassir, Nitromethane electrochemical sensing method for an explosive trace detector by concentration in liquid media, *4th EuCheMS Chemistry congress*, 26 au 30 août 2012, Prague (République Tchèque) : **poster**

T. Maillou, M. Bousquet, S. Delile, P. Palmas, M. Cassir, V. Lair, Device for explosive trace vapour detection, *8th Symposium on CRBNE threats*, 11 au 14 juin 2012, Turku (Finlande) : **communication orale**

S. Delile, T. Maillou, P. Palmas, V. Lair, M. Cassir, Nitromethane electrochemical sensing method for an explosive trace detector by concentration in liquid media, *14th international conference on electroanalysis*, 3 au 7 juin 2012, Portoroz (Slovénie) : **communication orale**

T. Maillou, S. Delile, N. Pin, M. Bousquet, A. Legendre, P. Palmas, V. Lair, M. Cassir, L. Hairaut, F. Pereira, N. Oudot, device for explosive traces vapour detection, Nebulex, *1st European conference on the detection of explosives*, 14 au 16 mars 2012, Avignon : **communication orale**

S. Delile, T. Maillou, P. Palmas, V. Lair, M. Cassir, Détection électrochimique du nitrométhane pour un détecteur de traces par concentration en milieu liquide, *Journées de la section régionale Centre-Ouest de la Société Chimique de France*, 8 et 9 décembre 2011, Tours : **communication orale**

M. Bousquet, N. Pin, T. Maillou, S. Delile, A. Bry, S. Beaugrand, A. Legendre, N. Oudot, F. Pereira, M. Cassir, V. Lair, Nebulex : Détection de peroxydes par nébulisation, *Séminaire la chimie au CEA-DAM*, 4 au 6 avril 2011, Tours : **poster**

### Annexe 2 : Aspects théoriques de l'électrochimie

L'électrochimie est la chimie des réactions faisant intervenir l'échange d'un ou plusieurs électrons à une interface électrode / électrolyte. L'électrochimie est à la base de nombreux concepts comme l'énergie libre ou encore la dissociation électrolytique (dont l'acido-basicité) et elle a trouvé de nombreuses applications parmi lesquelles le stockage de l'énergie (batterie, pile à combustible,...), les dépôts métalliques, la prévention de la corrosion, ou encore l'électrochimie analytique. Il existe deux aspects fondamentaux de l'électrochimie :

- cellule galvanique : une réaction électrochimique a lieu spontanément lorsque les deux bornes de la cellule sont connectées, conduisant à l'apparition d'un courant électrique dans le circuit extérieur ;
- cellule d'électrolyse : aucune réaction n'a lieu spontanément, c'est l'imposition d'un courant ou d'une différence de potentiel entre les deux bornes de la cellule qui conduit à l'apparition de réactions électrochimiques.

Les réactions électrochimiques prennent place à l'interface électrode / électrolyte et peuvent s'écrire sous la forme :



Avec Ox et Red les formes oxydée et réduite du réactif,  $\text{e}^-$  un électron et  $n$  le nombre d'électrons échangés lors de la réaction. Les électrons se déplacent entre les électrodes dans le circuit extérieur et l'équilibre de charge est compensé par un mouvement d'ions dans la solution électrolytique.

#### Potentiel d'électrode

Le potentiel est l'énergie nécessaire pour amener une charge située à l'infini dans le vide jusqu'au point considéré. A l'équilibre, le potentiel de l'électrode  $E_{\text{eq}}$  est défini par la relation de Nernst :

$$E_{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}(\text{sol})}{C_{\text{red}}(\text{sol})} \quad \text{A2-2}$$

Avec  $E^0$  le potentiel standard du couple Ox/Red,  $R$  la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K),  $T$  la température (en K),  $F$  la constante de Faraday (96485 C/mol) et  $C_{\text{ox}}(\text{sol})$  et  $C_{\text{red}}(\text{sol})$  les concentrations en Ox et Red dans la solution. Dans le cas particulier où des



## Annexes

protons participent à la réaction (avec  $m$  le nombre de protons impliqués),  $E^0$  est remplacé dans l'équation A2-2 par le potentiel standard apparent  $E^{0'}$  avec :

$$E^{0'} = E^0 - \frac{m}{n} \times \frac{RT}{F} \ln(C_{H^+}) = E^0 - \frac{m}{n} \times 0.058 \times \text{pH} \quad (\text{à } 20^\circ\text{C}) \quad \text{A2-3}$$

Malheureusement, le potentiel n'est pas une grandeur mesurable de façon absolue. C'est donc la différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans le même électrolyte (ou dans deux électrolytes reliés par un pont salin) qui est mesurée. Le potentiel de l'électrode où a lieu la réaction (électrode de travail) se détermine donc en utilisant une seconde électrode (dite électrode de référence) qui possède un potentiel stable. Sa valeur a été mesurée au préalable par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène (ENH, dont le potentiel est fixé à 0 par convention).

Lors d'une électrolyse, le potentiel de l'électrode de travail  $E$  est différent de la valeur du potentiel d'équilibre  $E_{eq}$  par l'imposition d'un courant ou directement d'une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La différence entre  $E$  et  $E_{eq}$  est appelée surtension, notée  $\eta$ . Cette différence de potentiel crée un déséquilibre qui est compensé en faisant apparaître un transfert d'électrons entre l'électrode et les espèces présentes dans l'électrolyte :

- si  $\eta > 0$  : réaction d'oxydation, les électrons circulent des espèces électroactives de l'électrolyte vers l'électrode et le ratio Ox / Red augmente ;
- si  $\eta < 0$  : réaction de réduction, les électrons circulent de l'électrode vers les espèces électroactives de l'électrolyte et le ratio Ox / Red diminue.

### Caractéristiques courant-potentiel

En électrochimie analytique et plus particulièrement en voltampérométrie, il est important de pouvoir interpréter les courbes courant-potentiel en fonction de la composition de la cellule d'électrolyse. La loi de Faraday permet de relier la quantité de matière électrolysée  $N_i$  (en mol) à la quantité d'électricité  $Q$  (en C) avec  $F$  la constante de Faraday et  $n$  le nombre d'électrons impliqués dans la réaction.

$$N_i = \frac{Q}{n \times F} \quad \text{A2-4}$$

Le courant  $I$  étant la quantité d'électricité par unité de temps, la vitesse globale de réaction électrochimique  $v_{\text{globale}}$  peut être définie par :

$$v_{\text{globale}} = \frac{dN_i}{dt} = \frac{I}{nFA} = \frac{J}{nF} \quad \text{A2-5}$$

## Annexes

Avec  $A$  l'aire de l'électrode de travail et  $J$  la densité de courant. En effet, les réactions électrochimiques sont hétérogènes car elles prennent place à l'interface de deux phases non miscibles. C'est pourquoi leur vitesse de réaction est généralement exprimée en fonction de la surface de l'électrode de travail. Différents facteurs influencent la vitesse de réaction électrochimique et donc le courant :

- le transfert de charge : c'est-à-dire le transfert des électrons de l'électrode vers les espèces électroactives ou inversement ;
- le transfert de masse : c'est-à-dire le transport des espèces électroactives vers l'interface électrode-électrolyte ;
- les réactions chimiques pouvant intervenir avant et/ou après la réaction électrochimique (complexation, protonation...) ;
- autres étapes : l'adsorption du réactif sur l'électrode et la désorption du produit de réaction, ou encore la cristallisation du produit de réaction sur l'électrode par exemple.

La réaction la plus simple qui peut être considérée ne fait intervenir que la diffusion du réactif vers l'électrode, le transfert de charge entre l'électrode et le réactif et enfin la diffusion du produit vers la solution. Cependant des réactions plus complexes existent : transferts de charge et réactions chimiques en série, mécanismes en parallèle, modification de la surface de l'électrode etc... La plupart du temps, la réaction est limitée par l'étape présentant la cinétique la plus lente.

### Transfert de charge

Le transfert de charge représente l'efficacité avec laquelle les électrons peuvent circuler entre l'électrode et les espèces électroactives. Il peut s'apparenter à une énergie d'activation entre l'état oxydé et l'état réduit comme elle est décrite par la loi d'Arrhenius. L'expression de Butler-Volmer permet d'écrire la densité de courant  $J$  en fonction du potentiel appliqué à l'électrode  $E_{el}$  dans le cadre d'une réaction limitée par le transfert de charge :

$$J = Fk^0 \times \left[ C_{Ox}(0, t) \times \exp\left(\frac{-\alpha F}{RT} (E_{el} - E^{0'})\right) - C_{Red}(0, t) \times \exp\left(\frac{(1 - \alpha)F}{RT} (E_{el} - E^{0'})\right) \right] \quad \mathbf{A2-6}$$

$k^0$  est la constante de vitesse intrinsèque (en  $\text{cm.s}^{-1}$ ) représentant la vitesse d'échange entre l'état  $Ox$  et l'état  $Red$  à l'équilibre thermodynamique (c'est-à-dire sans passage de courant).  $\alpha$  est un paramètre représentant la symétrie de la barrière d'activation de la réaction, il est compris entre 0 et 1 et est égal à 0,5 quand la réaction se fait aussi bien dans un sens que dans l'autre. On voit d'après cette relation que le l'expression du courant

limité par le transfert de charge est gouvernée par la surtension et que sa valeur augmente de façon exponentielle avec celle-ci.

### Transfert de masse

Dans le cas où toutes les autres étapes sont rapides devant le transport des espèces, on parle de réaction contrôlée par le transfert de masse. Ces réactions sont également appelées réversibles ou nernstiennes car l'espèce principale obéit aux lois de la thermodynamique. Le transport de Ox/Red depuis l'électrolyte vers la surface de l'électrode peut se faire selon 3 modes :

- la convection : due à l'agitation de l'électrolyte ou par un gradient de température ;
- la migration : mouvement des ions dû à un champ électrique ;
- la diffusion : liée au gradient de concentration engendré par la consommation de Ox/Red à l'interface électrode / électrolyte.

A cause des forces de frottement, la convection est quasi nulle à proximité de l'électrode et peut donc être négligée. La migration est reliée au nombre de transport  $t_i$  de l'espèce  $i$  par la relation A2-7 avec  $\sigma$  la conductivité,  $\lambda$  la conductivité molaire et  $c$  la concentration en solution.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sum_i \sigma_i} = \frac{\lambda_i \times c_i}{\sum_i \lambda_i \times c_i} \quad \text{A2-7}$$

On rend le nombre de transport de Ox et Red négligeable en ajoutant un sel spectateur (qui ne participe à aucune réaction électrochimique) en grande proportion, ce qui permet de négliger la migration comme mode de transport de matière.

Le transport de matière peut alors être décrit uniquement à partir de la diffusion, qui n'est liée qu'à la concentration des espèces Ox et Red en solution. Le courant lu en électrolyse dans le cas d'une réaction contrôlée par le transfert de masse correspond donc uniquement au courant de diffusion noté  $I_D$ .

La diffusion des espèces selon un axe  $x$  normal à la surface d'une électrode plane de dimension infinie est donnée par les lois de Fick. La première loi de Fick (relation A2-8) permet de décrire le flux de matière  $\Phi_i$  de l'espèce  $i$  dans le cas d'un régime de diffusion stationnaire (électrolyte sous agitation).

$$\Phi_i = D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} = D_i \frac{C_i(\text{sol}) - C_i(\text{el})}{\delta} \quad \text{A2-8}$$

Avec  $D_i$  le coefficient de diffusion de  $i$  dans l'électrolyte,  $C_i(x)$  la concentration en  $i$  à la distance  $x$  de l'électrode,  $C_i(\text{sol})$  la concentration en  $i$  dans la solution (homogène car sous

## Annexes

agitation),  $C_i(\text{el})$  la concentration en  $i$  à l'interface électrode / électrolyte et  $\delta$  l'épaisseur de la couche de diffusion. La couche de diffusion étant constamment alimentée en espèce  $i$  par l'agitation de l'électrolyte, sa taille ne dépend pas du paramètre temps et le profil de concentration en  $i$  en fonction de  $x$  peut être schématisé par la Figure A2.1 (A). La densité de courant de diffusion  $J_D$  est alors définie par :

$$J_D = nF \times D_i \frac{C_i(\text{sol}) - C_i(\text{el})}{\delta} = nF \times k_{D,i} \times [C_i(\text{sol}) - C_i(\text{el})] \quad \text{A2-9}$$

Connaissant rarement l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta$ , on introduit la vitesse de diffusion  $k_{D,i}$  égale au rapport du coefficient de diffusion sur l'épaisseur de la couche de diffusion. La vitesse de transfert de masse est maximale quand  $C_i(\text{el})$  est très petit devant  $C_i(\text{sol})$ , c'est-à-dire quand la différence  $C_i(\text{sol}) - C_i(\text{el})$  tend vers  $C_i(\text{sol})$ . Le courant est alors appelé densité de courant limite et peut s'écrire sous la forme :

$$J_{D,\text{lim}} = nF \times k_{D,i} \times C_i(\text{sol}) \quad \text{A2-10}$$

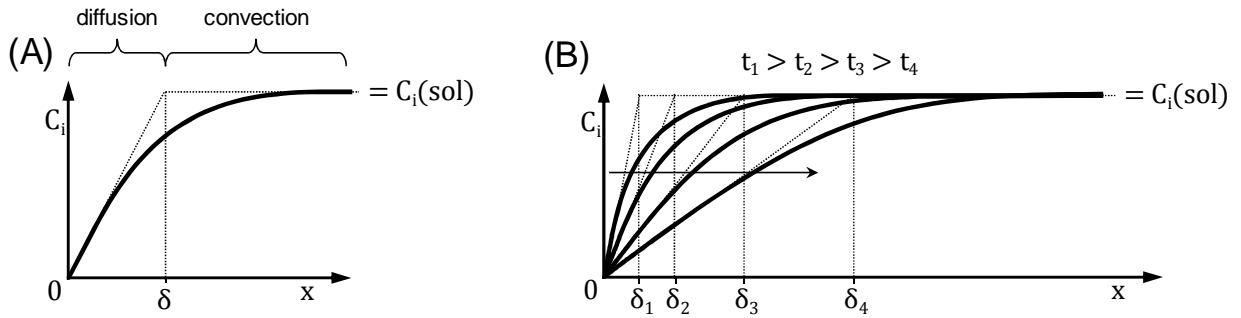


Figure A2.1. Profils de concentration en fonction de  $x$  en régime de diffusion stationnaire (A) et en régime de diffusion naturelle (B).

Dans le cas d'un régime de diffusion naturelle (pas de convection dans la solution), la couche de diffusion n'est pas alimentée en espèce  $i$  et elle s'appauvrit en fonction du temps. Le flux de matière dépend donc cette fois-ci du paramètre temps et il est décrit par la seconde loi de Fick (relation A2-11).

$$\Phi_i = \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} \quad \text{A2-11}$$

Dans ce cas, la couche de diffusion  $\delta$  croît avec le temps et le profil de concentration en espèce  $i$  en fonction de  $x$  à différents temps peut être schématisé par la Figure A2.1 (B). L'expression du courant en fonction du temps peut alors s'écrire sous la forme de l'équation de Cottrell (relation A2-12).

$$J_D(t) = nF \times \sqrt{\frac{D_i}{\pi t}} \times C_i(\text{sol}) \quad \text{A2-12}$$

On voit donc d'après cette expression que le courant diminue en  $t^{-1/2}$  lorsque le courant est limité par un régime de diffusion naturelle.

### Effet du pH

En électrochimie en solution aqueuse, le pH a une grande importance. D'abord, comme il a été abordé en paragraphe 0, certaines réactions électrochimiques impliquent l'échange de protons et donc le potentiel standard de la réaction est remplacé par le potentiel standard apparent qui tient compte de la valeur du pH (cf. relation A2-3). De plus, certaines espèces électroactives possèdent également des propriétés acidobasiques et il arrive qu'une seule de ces formes soit électroactive. Dans ce cas, l'observation d'une réaction électrochimique sera possible uniquement dans le domaine de pH approprié et la concentration de la forme électroactive de l'espèce devra être considérée en fonction de son produit d'acidité  $pK_A$  selon la relation A2-13 avec  $A^-$  la forme basique et  $AH$  la forme acide.

$$pK_A = -\log \left[ \frac{C_{A^-} \times C_{H^+}}{C_{AH}} \right] \quad \text{A2-13}$$

Un autre impact important du pH de la solution électrolytique est la position des murs d'oxydation et de réduction. Classiquement en milieu aqueux, les murs correspondent à la réduction de  $H_2O$  en  $H_2$  pour les potentiels négatifs et à l'oxydation de  $H_2O$  en  $O_2$  pour les potentiels positifs. On peut déjà noter que ces réactions font intervenir des espèces acidobasiques, donc leur potentiel de réaction sera dépendant du pH. De plus, en milieu très acide, la réduction de  $H^+$  en  $H_2$  intervient à un potentiel moins important que celle de  $H_2O$  et constitue le mur de réduction. De même, en milieu très basique l'oxydation de  $HO^-$  en  $O_2$  et  $H_2O$  intervient à un potentiel moins important que celle de  $H_2O$ . La fenêtre électrochimique, c'est-à-dire l'intervalle de potentiel entre les murs d'oxydation et de réduction est donc très dépendante du pH.

Une solution tamponnée est utilisée afin de fixer les conditions de pH au cours d'une électrolyse. Le tampon doit bien entendu ne pas être électroactif et doit être à une concentration grande devant celle de l'espèce électrolysée. En ajustant le pH à une valeur proche du  $pK_A$  du tampon, sa forme acide  $AH$  et sa forme basique  $A^-$  sont en proportions comparables (voire égales si  $pH = pK_A$ , cf. relation A2-13). Au cours de l'électrolyse, s'il y a une faible consommation ou production de protons, elle sera absorbée par  $AH$  ou  $A^-$  sans que le ratio  $C_{AH} / C_{A^-}$  ne soit modifié de façon appréciable et donc le pH sera sensiblement constant.

## Annexe 3 : Spectres RMN supplémentaires

Différentes caractérisation par RMN ont été utilisées pour identifier les produits majoritaires en solution après électrolyse du NM. L'indexation des pics sur ces figures correspond à la numérotation utilisée dans le Tableau III.1.

La Figure A3.1 présente un spectre RMN  $^1\text{H}$  (avec pré-saturation de l'eau) d'une solution de NM électrolysée avec protection de la contre électrode derrière une jonction liquide. Comme il peut être constaté, la NMHA est le produit majoritaire dans ce cas, le formaldoxime et l'azoxyméthane n'apparaissant qu'après 24 à 48 h d'électrolyse. Ces deux produits sont formés soit par dégradation spontanée de la NMHA dans la cellule, soit par oxydation à la contre électrode après diffusion à travers la jonction liquide.

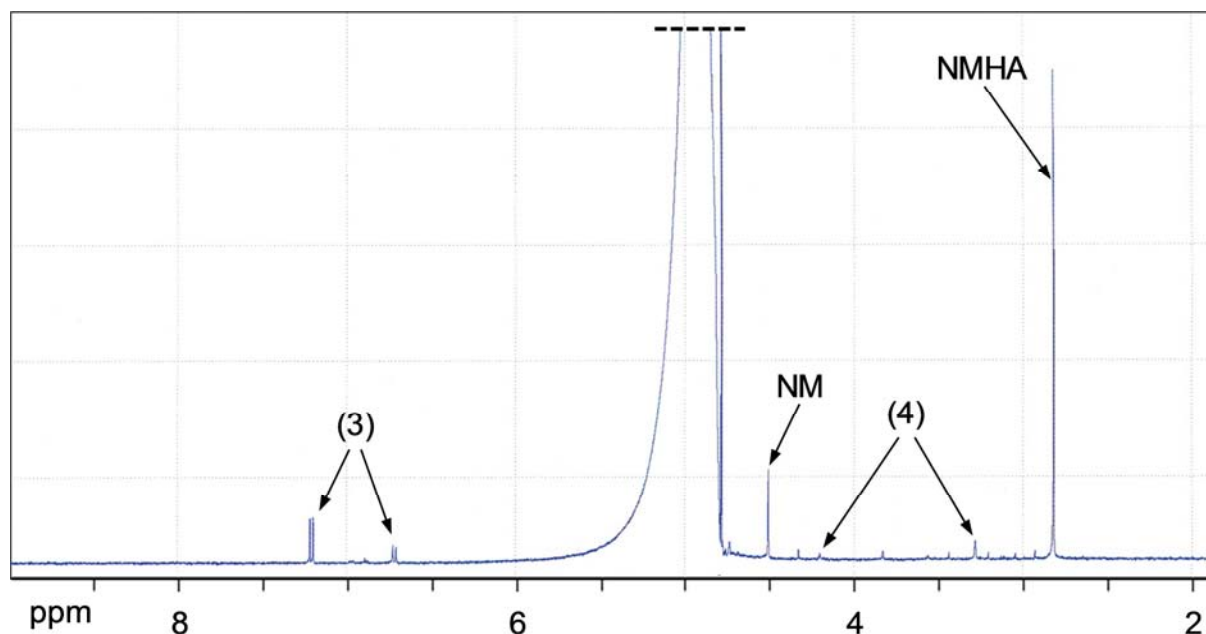


Figure A3.1. Spectre RMN  $^1\text{H}$  pré-saturé d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 5 mM de NM après 48 h d'électrolyse sur électrode d'or ( $\varnothing = 3$  mm) avec la contre électrode dans un compartiment séparé et relié à la cellule par une jonction liquide.

Des cartes RMN à 2 dimensions proton-carbone sont présentées en Figure A3.2 et Figure A3.3. Cette expérience a été réalisée sans pré-saturation de l'eau, c'est pourquoi la carte a été séparée en deux régions pour ne pas afficher le signal de l'eau à 4,73 ppm qui est très intense et masque les signaux d'intérêt. Il peut être noté que le temps d'électrolyse est très long pour cette expérience et donc, que la quasi-totalité du NM a été consommée. De même, la NMHA a été en grande partie oxydée à la contre électrode pour former les autres produits de réaction, ce qui explique la faible intensité de son pic RMN.

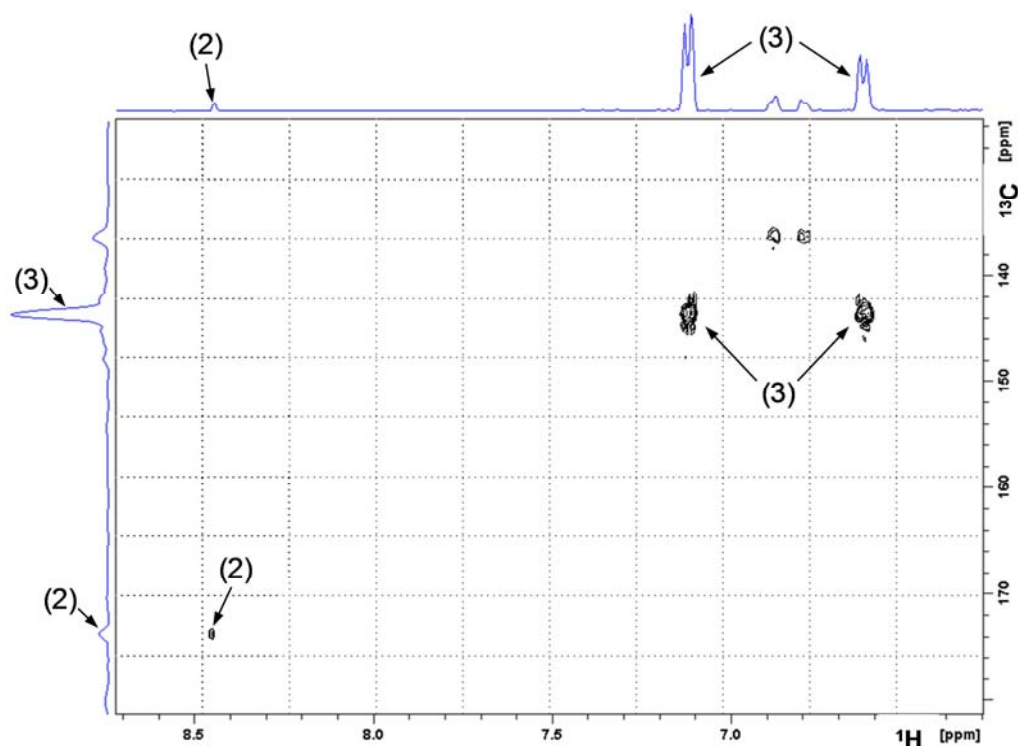


Figure A3.2. Carte RMN à deux dimensions  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (sans pré-saturation de l'eau) d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM (enrichi en carbone-13) après 72 h d'électrolyse sur électrode d'or ( $\varnothing = 3$  mm) sans séparation de la contre électrode du reste de la cellule. Région correspondant aux signaux du formaldéhyde (3) et de l'acide formique (2).

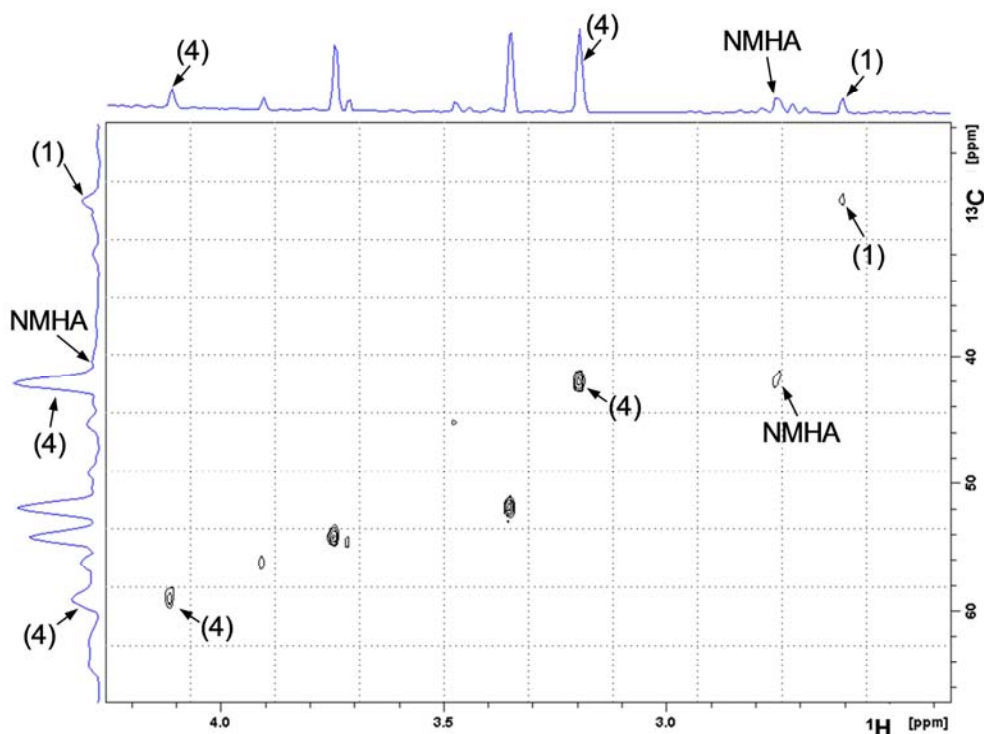


Figure A3.3. Carte RMN à deux dimensions  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (sans pré-saturation de l'eau) d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM (enrichi en carbone-13) après 72 h d'électrolyse sur électrode d'or ( $\varnothing = 3$  mm) sans séparation de la contre électrode du reste de la cellule. Région correspondant aux signaux de la méthylamine (1), de l'azoxyméthane (4) et le la NMHA.



## Annexes

Cette carte à 2 dimensions permet de corrélérer les pics observés sur le spectre  $^1\text{H}$  avec les signaux observés sur le spectre  $^{13}\text{C}$ . Elle a donc permis une interprétation plus aisée du spectre  $^{13}\text{C}$  et de confirmer les structures identifiées.

Un spectre RMN  $^{13}\text{C}$  a été enregistré avec un plus grand nombre d'accumulations que sur la carte à 2 dimensions afin d'obtenir une meilleure résolution des pics (cf. Figure A3.4). Le signal du formaldoxime (3) est très majoritaire et a été tronqué afin de conserver une échelle d'intensité avec laquelle les autres pics sont bien représentés. Ce spectre permet d'observer tous les produits mis à part la NMHA qui est en quasi-totalité dégradée à la contre électrode. Des signaux non-attribués sont également visibles sur ce spectre alors qu'ils ne l'étaient pas sur la carte à 2 dimensions, notamment les pics à 116 et 163 ppm.

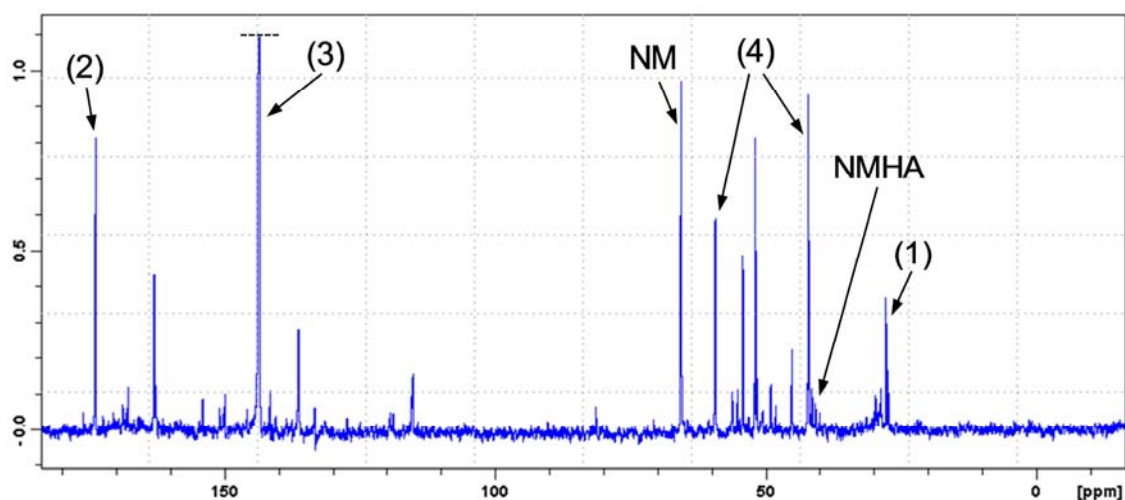


Figure A3.4. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM (enrichi en carbone-13) après 24 h d'électrolyse sur électrode d'or ( $\varnothing = 3$  mm) sans séparation de la contre électrode du reste de la cellule.

Enfin, un spectre RMN  $^{14}\text{N}$  a été enregistré afin de confirmer les structures identifiées (cf. Figure A3.5). Le pic de l'azote dissous (indexé  $\text{N}_2$ ) est bien défini et a servi de référence pour l'échelle de déplacement chimique. Sur ce spectre, tous les produits sont une nouvelle fois observés mis à part la NMHA, qui est présente en très faible quantité (car oxydée à la contre électrode) et qui a un signal RMN  $^{14}\text{N}$  très large normalement positionné à  $-290,9$  ppm (déterminé par caractérisation du produit pur en solution). On peut également observer un signal large vers  $-15$  ppm qui correspond à un oxyde d'azote (indexé  $\text{N}_2\text{O}_4$ ). La présence de cet oxyde d'azote a également été mise en évidence avec un détecteur de  $\text{NO}_x$ . La production d'acide formique provenant de la dégradation de la NMHA s'accompagne forcément de la génération d'un composé azoté, ce qui est cohérent avec l'apparition d'une telle molécule dans la solution électrolytique.



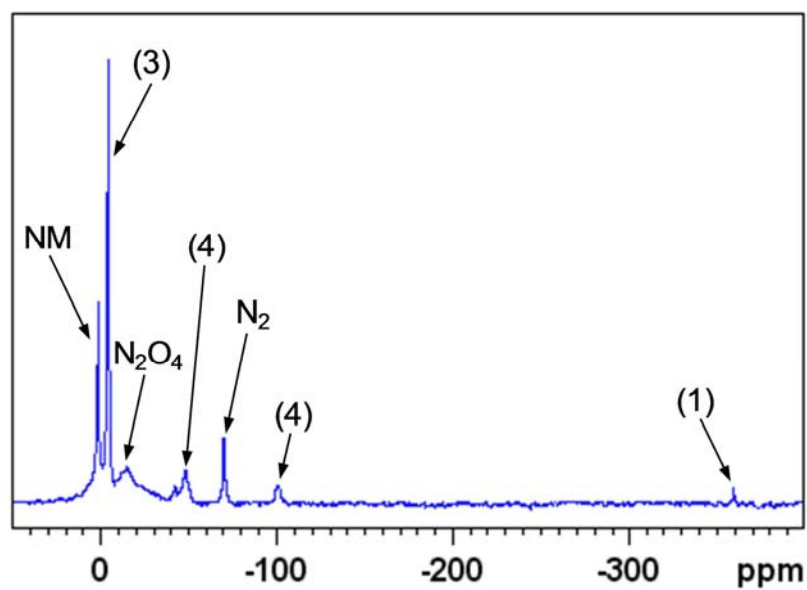


Figure A3.5. Spectre RMN  $^{14}\text{N}$  d'une solution tamponnée à pH 7,5 contenant 20 mM de NM après 24 h d'électrolyse sur électrode d'or ( $\varnothing = 3$  mm) sans séparation de la contre électrode du reste de la cellule.





# Sébastien DELILE

## Détection électrochimique du nitrométhane

### pour un détecteur de traces d'explosifs par concentration en milieu liquide



## Résumé

Nébulex est un appareil permettant de solubiliser les vapeurs d'analytes présents dans l'atmosphère *via* la formation d'un spray. L'objet de ce travail est de développer un nouveau système de détection *in-situ* par électrochimie pour le nitrométhane, un constituant de compositions explosives artisanales. Les paramètres ont d'abord été optimisés pour évaluer la limite de détection qui peut être atteinte avec un système simple et robuste. Le mécanisme de réaction a été revisité dans nos conditions spécifiques et comparé à celui décrit dans la littérature. Ensuite, différentes voies de fonctionnalisation d'électrodes ont été explorées afin d'améliorer la répétabilité de la mesure et la sensibilité au nitrométhane. Enfin, le système de détection a été miniaturisé et intégré au prototype Nébulex. Des essais de détection de vapeurs ont pu être menés, conduisant à un temps de détection de l'ordre de la minute pour des teneurs en nitrométhane de quelques ppmv.

**Mots-clefs :** Détection, Electrochimie, Explosifs, Nitrométhane

## Abstract

Nebulex is a device allowing the solubilization of atmospheric analyte vapors *via* a spray formation. The aim of this work is to develop a new *in-situ* electrochemical detection system for the nitromethane, a constituent of home-made explosives. The parameters were first optimized to determine the limit of detection which can be reached with a simple and robust system. The reaction mechanism was revisited in our specific conditions and compared to the one described in the literature. Next, several functionalization ways were explored to enhance the measurement stability and the sensitivity for nitromethane. Finally, the detection system was miniaturized and integrated to the Nebulex prototype. Vapor detection experiments were performed, leading to detection time in the range of a minute for few ppm<sub>v</sub> of nitromethane content.

**Keywords :** Detection, Electrochemistry, Explosives, Nitromethane