



## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 31055 B1** (51) Cl. internationale : **G01N 27/30**

(43) Date de publication :  
**04.01.2010**

---

(21) N° Dépôt :  
**31030**

(22) Date de Dépôt :  
**12.06.2008**

(71) Demandeur(s) :  
**EL BAKOURI HICHAM, BLOC 3 N° 1, BAB ZITOUNA TAZA HAUT (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**EL BAKOURI HICHAM ; JOSE USERO GARCIA ; JOSE MORILLO AGUADO ; JOSE LUIS HIDALGO - HIDALGO DE CISNEROS ; IGNACIO NARANJO RODRIGUEZ ; EVA VANDERLINDEN ; ABDELHAMID OUASSINI**

---

(54) Titre : **ELECTRODE DE PATE DE CARBONE MODIFIEE PAR C18 / HYDROXYAPATITE, PROCEDE DE FABRICATION ET APPLICATIONS ASSOCIEES**

(57) Abrégé : CETTE INVENTION PORTE SUR LA COMPOSITION D'UNE PÂTE CATALYTIQUE POUR ÉLECTRODES CONTENANT DU CARBONE (SUPPORT), OCTADICYL (C18) (ADSORBANT PRÉFÉRENTIEL DES PESTICIDES), HYDROXYAPATITE (STABILISATEUR DE LA PÂTE ET ADSORBANT) ET DE L'HUILE MINÉRALE. LA PÂTE OBJET DU PRÉSENT BREVET PERMET LA DÉTERMINATION DES PESTICIDES ORGANOCHLORÉS ET D'AUTRES POLLUANTS ORGANIQUES (NON ÉLECTROACTIFS) EN MILIEU AQUEUX, EN UTILISANT LA VOLTAMPÉROMÉTRIE DE REDISSOLUTION ANODIQUE D'IMPULSIONS DIFFÉRENTIELLES (DPASV) COMME TECHNIQUE ÉLECTROCHIMIQUE.

**ABREGE**

Cette invention porte sur la composition d'une pâte catalytique pour électrodes contenant du carbone (support), octadicyl (C18) (adsorbant préférentiel des pesticides), hydroxyapatite (stabilisateur de la pâte et adsorbant) et de l'huile minérale. La pâte objet du présent brevet permet la détermination des pesticides organochlorés et d'autres polluants organiques (non électroactifs) en milieu aqueux, en utilisant la voltampérométrie de redissolution anodique d'impulsions différentielles (DPASV) comme technique électrochimique.



31055

ELECTRODE DE PÂTE DE CARBONE MODIFIEE PAR C18 / HYDROXYAPATITE,

04 JAN 2010

PROCEDE DE FABRICATION ET APPLICATIONS ASSOCIEES.

## DESCRIPTION

L'électrode objet du présent brevet contenant une pate composée par du carbone, C18, hydroxyapatite et de l'huile minérale, permet la détermination des pesticides organochlorés et d'autres polluants organiques non électroactifs en utilisant la voltampérométrie de redissolution anodique d'impulsions différentielles (DPASV) comme technique électrochimique. La méthodologie utilisée autorise la quantification des contaminants à partir de l'inhibition du signal du cuivre (II) puisque ces produits possèdent un comportement électrochimique défavorable pour leur détermination, comme le montre le très peu d'articles scientifiques publiés (quelques-uns ont été rectifiés postérieurement, à cause d'erreur d'attribution du pic au produit recherché.

## ETAT DE LA TECHNIQUE

La méthode analytique communément employé pour l'analyse des produits organiques en général et des pesticides en particulier est fondamentalement la chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou liquide (HPLC). La préconcentration des échantillons avant analyse se fait généralement sur un support minéral et l'adsorbant le plus employé pour l'extraction en phase solide (SPE) est l'octadecyl (C18).

Les méthodes électrochimiques permettent à leur tour la possibilité de quantifier plusieurs composés électroactifs en faisant appel à une multitude d'électrodes. Lorsque l'électrode employée est différente de celle de gouttes de mercure, on aura recours aux méthodes voltampérométriques. Ces méthodes trouvent leurs applications dans plusieurs domaines, entre autres, d'oxydation et de réduction, d'adsorption et de transfert d'électrons.

Le principe des méthodes voltampérométriques repose sur l'excitation de l'électrode de travail placée dans une cellule électrochimique contenant la solution électrolytique par

application d'un signal électrique qui détermine la technique voltampérométrique étudiée. Parmi les méthodes voltampérométriques les plus connues figure la voltampérométrie de redissolution anodique d'impulsions différentielles, aussi connu par DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry). Au moyen de cette technique l'analyte est déposé en premier lieu sur l'électrode sous agitation. Après un temps parfaitement mesuré, la détermination des substances adsorbées se fait au moyen d'une autre procédure pendant laquelle les analytes adsorbés sur l'électrode seront redissous, d'où le nom de la méthode. En redissolution anodique, l'électrode se comporte comme cathode pendant l'étape de la déposition et comme anode pendant l'étape de redissolution. Cette technique électrochimique permet une analyse à la fois qualitative et quantitative des éléments dosés. Des concentrations très faibles peuvent être déterminées en augmentant le temps de pré-électrolyse. Les limites de détection sont de l'ordre de  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  mol/L (M), ce qui rend cette méthode la plus performante pour l'analyse des traces électroactifs dans les eaux.

Dans le but de développer une nouvelle méthode électrochimique permettant la détermination *in situ* des composés non-actifs électrochimiquement (exp. pesticides organochlorés), notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'électrode de pâte de carbone dopée par C18 et hydroxyapatite (adsorbants préférentiels des pesticides). Les électrodes à base de carbone occupent une position importante dans l'électroanalyse en raison de leur stabilité, leur facilité de manipulation et de conditionnement, leur faible coût et leur haute sensibilité.

## DESCRIPTION DETAILLE

Le dispositif expérimental utilisé pour déterminer les performances de l'électrode objet du brevet, est un ensemble Autolab® couplé à un générateur PGSTAT 20 permettant la variation du potentiel en fonction du temps. L'appareil utilisé est piloté par ordinateur. La programmation, l'acquisition et le traitement des résultats ont été réalisés par le logiciel informatique GPES version 4.3 (General Purpose Electrochemical System). Autres programmes informatiques ont été employé afin de représenter et traiter statistiquement les résultats (Microcal Origin® 8.0, SPSS® 12.0).

L'électrode de pâte de carbone modifiée a été préparée en mélangeant 5 g de graphite (grade spectroscopique) avec 1.8 mL d'huile minérale (Aldrich, Milwaukee, WI) et une quantité du modificateur afin d'obtenir la proportion de masse désirée. La pâte ainsi préparée a été placée dans la cavité de l'électrode de travail de surface égale à 7 mm<sup>2</sup>. Pour éliminer toutes les irrégularités et afin d'obtenir une surface lisse et plus reproductible, un polissage mécanique de la surface de cette électrode a été réalisé sur papier lisse avant son utilisation. Après chaque mesure, la pâte a été enlevée et la cavité de l'électrode a été nettoyée avec de l'eau et ensuite séchée avec soin.

Tous les produits chimiques utilisés pour déterminer les performances de la procédure voltampérométrique sont de qualité analytique. L'électrode auxiliaire et l'électrode de référence employées sont respectivement de platine et d'Ag/AgCl 3M KCl. La solution électrolytique employée est de BRITTON-ROBINSON (0.2M). Cette solution a été préparée à partir d'acide acétique, phosphorique et borique et ajustée par la suite à différents pH par addition de la soude en pastilles.

La procédure voltamétrique utilisée peut être décrite comme suit : 25 mL de la solution électrolytique a été placée dans la cellule électrochimique. Après accumulation à température ambiante (25±1°C), un voltampérogramme d'impulsions différentielles a été enregistré dans la gamme entre -0.5 et 0.2 V. Après avoir ajouté un volume d'une solution du cuivre (II) préparée à partir d'un sel du nitrates de cuivre trois fois hydraté [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3H<sub>2</sub>O], le processus d'accumulation a été répété et un nouveau voltampérogramme a été obtenu. Une fois l'électrode a été nettoyée et séchée, et la procédure du remplissage par la pâte a été accomplie, un autre voltampérogramme a été enregistré après addition d'un composé non électroactif (exp. pesticide organochloré). La quantification du pesticide en solution se fait à partir de la diminution du signal du pic de cuivre qui est proportionnelle à la concentration du pesticide dans la cellule électrochimique.

La méthode analytique a été optimisée pour la détermination des ions Cu<sup>2+</sup>. Le cuivre (II) a été sélectionné à cause de son potentiel électrochimique qui se situ dans une zone peu perturbée par la présence d'autres ions métalliques. De plus, le signal du cuivre déterminé

par voltampérométrie en utilisant l'électrode de pâte de carbone modifiée par C18 et hydroxyapatite présente plusieurs avantages (symétrie et intensité) qui rendent cet ion le plus adéquat pour ce genre d'études.

Une étude de l'influence du pH de la solution électrolytique de BRITTON-ROBINSON sur l'intensité du pic du cuivre (II) en utilisant une électrode de pâte de carbone modifiée par C18 et hydroxyapatite a été réalisée. Les résultats ont montré que le potentiel ( $E_p$ ) du signal de Cu (II), dépend beaucoup de la variation du pH et diminue lorsque de ce dernier augmente. En ce qui concerne l'intensité du pic ( $I_p$ ), elle atteint sa valeur maximale dans les milieux modérément acides. Le pic le plus intense du cuivre (II) a été obtenu à pH 4.

L'influence du modificateur sur l'intensité ( $I_p$ ) et le potentiel ( $E_p$ ) du signal du cuivre (II) a été étudiée. Les résultats expérimentaux ont montré que l'intensité du pic augmente progressivement avec le pourcentage du C18 incorporé dans l'électrode et que la présence d'hydroxyapatite dans la pâte mène à une augmentation de l'intensité du signal du Cuivre (II). Pour des raisons techniques la pâte de carbone contenant 10% de C18 et 5% d'hydroxyapatite a été sélectionnée comme meilleure pâte pour le remplissage de l'électrode indicatrice.

La sensibilité de la méthode voltampérométrique dépend aussi de la durée de pré-électrolyse qui conditionne le taux d'adsorption de l'ion métallique sur la surface de l'électrode. Une étude de l'influence du temps d'accumulation sur l'intensité du signal du Cu(II) a été réalisée en utilisant une électrode de pâte de carbone contenant 10% de C18 et 5% d'hydroxyapatite. Les résultats des analyses effectuées en régime "continu" (sans changer la pâte de l'électrode et la solution électrolytique) et "discontinu" (changement de la pâte et de la solution électrolytique après chaque mesure) ont montré que l'intensité du signal du cuivre (II) augmente considérablement avec le temps de pré-électrolyse. Suite à cette étude, le temps d'accumulation de 300 secondes a été considéré comme temps optimum de pré-électrolyse.

L'influence du potentiel d'accumulation et de l'amplitude de pulsation sur l'intensité maximale ( $I_p$ ) et le potentiel ( $E_p$ ) du signal du cuivre (II) ont été aussi étudiées. Le potentiel

d'accumulation, correspond à une valeur du potentiel à laquelle on peut réduire le ou les cations à analyser. Son choix est fonction de la nature de l'élément à doser et du milieu électrolytique (présence d'un ou plusieurs éléments dans la cellule). Les résultats des analyses ont montré que l'intensité du signal du Cu (II) est maximale pour un potentiel d'accumulation de l'ordre de -1.2 V et que plus l'amplitude de pulsation est faible, plus le signal du cuivre (II) devient large et intense, en se déplaçant vers les potentiels ( $E_p$ ) négatifs. Suite à cette étude, l'amplitude de pulsation de -150 mV, a été choisie comme amplitude optimale puisqu'elle permet une bonne sensibilité sans influencer le potentiel et la symétrie du signal de l'ion analysé.

L'application d'un mouvement de rotation à l'électrode de travail améliore sa sensibilité. La rotation s'effectue autour d'un axe rotatif à une vitesse constante et tend à homogénéiser le liquide appauvri en substances à analyser. La durée d'agitation est fonction de la durée de préconcentration puisque ces deux processus sont généralement simultanés. Les analyses effectuées ont montré que l'intensité du signal du cuivre (II) augmente considérablement avec la vitesse d'agitation (jusqu'à 1500 rpm) et diminue lorsque celle-ci dépasse 2000 rpm.

L'influence de la température sur l'intensité maximale des ions  $\text{Cu}^{2+}$  a été aussi évaluée. Les résultats des analyses ont montré que l'intensité du signal du cuivre augmente légèrement avec la température. Bien que les pics obtenus à hautes températures sont relativement intenses, il est recommandé d'effectuer les analyses à température ambiante pour éviter toute partielle vaporisation de la solution électrolytique.

Pour tester la répétitivité des résultats, dix voltampérogrammes ont été enregistrés à deux niveaux de concentration en utilisant des électrodes de pâte de carbone contenant 10% C18 - 5% hydroxyapatite et dix autres en utilisant la même électrode lavée après chaque mesure avec de l'eau distillée et séchée à température ambiante. Les analyses ont été réalisées aux conditions voltampérométriques optimales: potentiel initial : -0.5 V, potentiel final : 0.2 V, potentiel d'accumulation : -1.2 V, temps d'accumulation : 300 s, amplitude de pulsation : -150 mV, température de la cellule : 25°C, vitesse de rotation de l'électrode de travail : 1500 rpm, solution électrolytique de BRITTON-ROBINSON (25 mL, 0.2M, pH 4). Les intensités

maximales ( $I_p$ ) des signaux des ions  $\text{Cu}^{2+}$  obtenus aux mêmes valeurs du potentiel ( $E_p$ ) ont été très semblables, avec une valeur moyenne de  $143 \mu\text{A}$  (pour une concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  de l'ordre de  $100 \mu\text{g/L}$ ) et une déviation standard relative égale à 1.3% en changeant l'électrode et de 1.1% en utilisant la même électrode après lavage ce qui confirme la possible réutilisation de cette électrode.

## APPLICATIONS ANALYTIQUES

### Détermination du Cu (II)

Afin d'avoir de plus amples renseignements sur la sensibilité de l'électrode de pâte de carbone modifiée par 10% de C18 et 5% d'hydroxyapatite, une étude de la variation de l'intensité du signal en fonction de la concentration du cuivre (II) a été réalisée dans les conditions voltampérométriques optimales. Les résultats des analyses ont montré que l'augmentation de l'intensité du pic est proportionnelle à la concentration de l'ion recherché et que le signal obtenu avec une concentration de l'ordre de  $1 \mu\text{g/L}$  (en  $\text{Cu}^{2+}$ ) est de l'ordre de 10 microampères, ce qui reflète la plus grande sensibilité de l'électrode employée.

La limite de détection a été ensuite déterminée sur la base des résultats des courbes intensité/potential des différentes solutions électrolytiques à différentes concentrations en cuivre (entre 0.4 et 0.9  $\mu\text{g/L}$ ) comme étant égale au triple de l'écart-type obtenu à partir du signal correspondant à la ligne de base mesuré 10 fois. La valeur obtenue est de l'ordre de  $4.5 \cdot 10^{-2} \mu\text{g/L}$ .

L'avantage de quantifier le cuivre (II) par DPASV réside dans la plus grande sensibilité de cette technique. L'amélioration de la qualité du signal, due à la pré-concentration anodique de l'échantillon sur l'électrode de pâte de carbone modifiée par 10% C18 et 5% hydroxyapatite pendant un temps d'accumulation optimum, a donné lieu à une limite de détection considérablement inférieure en comparaison à celles obtenues par autres procédures (voir, par exemple, Lu G. et al., dans Food Chemistry, vol. 84, pp. 319-322, 2004 et Guo Y. et al., dans Talanta, vol. 62, pp. 209-215, 2004).





### Détermination des pesticides organochlorés

L'analyse directe de l'endosulfan (pesticides organochloré très utilisé en agriculture) en utilisant l'électrode de pâte de carbone modifiée par 10% de C18 et 5% d'hydroxyapatite dans les conditions voltampérométrique optimales n'a donné aucun signal électrochimique en oxydation et en réduction. Ce constat a été vérifié en incorporant l'endosulfan directement dans l'électrode indicatrice, ce qui confirme le caractère non électroactif de ce pesticide.

L'électrode de pâte de carbone modifiée a été ensuite testée pour la détermination indirecte de ce pesticide. La procédure développée est basée sur la diminution linéaire de l'intensité maximale du signal du Cu(II) en présence d'éléments non électroactifs dans la solution électrolytique. Les analyses réalisées ont montré une diminution de l'intensité de courant ( $I_p$ ) du signal de Cu (II) directement proportionnelle à la concentration d'endosulfan placé dans la cellule.

Une étude de la cinétique d'inhibition du signal du Cu(II) en présence d'endosulfan a été ensuite réalisée. Le suivie de l'évolution de l'intensité maximale du pic du cuivre (II) en fonction du temps dans les conditions voltampérométriques optimales a montré que l'intensité du signal du cuivre se stabilise 30 min après addition du pesticide (temps d'inhibition optimal).

Dans le but de choisir la concentration en ions Cu(II) appropriée pour quantifier l'endosulfan (pesticide à caractère non électroactif), une étude de la variation du signal du cuivre (II) en présence du pesticide à différentes concentrations a été réalisée en employant une électrode de pâte de carbone modifiée par 10% de C18 et 5% d'hydroxyapatite. Les résultats ont montré que la différence d'intensité ( $\Delta I_p$ ) du signal du Cu(II) est considérablement importante lorsque la concentration de l'ion recherché et du pesticide dans le milieu sont du même ordre de magnitude.

Pour déterminer les limites de détection et de quantification de l'endosulfan indirectement à partir de l'inhibition du signal du cuivre, une étude de la variation de l'intensité du pic du

cuivre correspondant à une concentration de 1 µg/L en fonction de la quantité du pesticide en solution (entre 0.1 et 1 µg/L, avec incrément de 0.1 µg/L) a été réalisée en utilisant une électrode de pâte de carbone 10% C18 - 5% hydroxyapatite (1500 rpm) dans les conditions voltampérométriques optimales : potentiel d'accumulation = -1.2 V pendant 300 s, amplitude de pulsation = -150 mV, solution électrolytique de BRITTON-ROBINSON (25 mL, 0.2M, pH 4), temps d'inhibition 30 min. L'expression mathématique de la courbe de calibration déterminée sur la base des résultats des courbes intensité/potentiel des différentes solutions électrolytiques est :  $Y = -0.103 + 1446.667 X$ , où Y correspond à la différence entre l'intensité maximale du signal du cuivre ( $I_p$ , µA) avant et après addition du pesticide et X à la concentration d'endosulfan (µg/L).

L'utilisation de l'électrode de pâte de carbone modifiée par 10% C18 et 5% hydroxyapatite dans les conditions voltampérométriques optimales a permis d'atteindre une limite de détection de l'ordre de  $4 \cdot 10^{-2}$  µg/L (au dessous de la valeur limite fixée par la communauté européenne pour les eaux destinées à la consommation humaine (0.1 µg/L) (voir Directive du Conseil n° 80/778/CEE du 15 juillet 1980 dans Journal Officiel des Communautés Européennes n° L 229 du 30 août 1980, pp 11-29).

L'électrode de pâte de carbone modifiée par 10% C18 et 5% hydroxyapatite a été ensuite testée pour la détermination indirecte de 16 pesticides (alachlor, alpha endosulfan, beta endosulfan, endosulfan sulfate, aldrin, dieldrin, endrin chlorpyrifos, chlorfenvinphos, hexachlorobenzene, beta-HCH, gamma-HCH (lindane), o,p' DDT, p,p' DDD, p,p' DDE et p,p' DDT) dans les conditions voltampérométriques optimales : potentiel d'accumulation = -1.2 V pendant 300 s, amplitude de pulsation = -150 mV, solution électrolytique de BRITTON-ROBINSON (25 mL, 0.2M, pH 4), temps d'inhibition 30 min. Le tableau 1 montre que les limites de détection des pesticides analysés à l'aide de l'électrode de pâte de carbone modifiée sont inférieures à la valeur limite fixée pour les eaux potable (0.1 µg/L), ce qui ouvre un grand champ d'application de cette électrode en chimie analytique environnementale pour l'analyse des substances non électroactives.



Table 1. Limites de détection et répétitivité (déviation standard relative) des pesticides à caractère non électroactif déterminées par électrode de pâte de carbone modifiée par 10% C18 et 5% hydroxyapatite dans les conditions voltampérométriques optimales.

Pesticide	Detection limit ( $\mu\text{g/L}$ )	Répétitivité (% RSD)*
alachlor	0.06	1.27
alpha endosulfan	0.04	1.42
beta endosulfan	0.06	1.28
endosulfan sulfate	0.04	1.15
alpha HCH	0.10	1.48
beta HCH	0.08	1.45
gamma HCH	0.07	1.60
aldrin	0.08	1.07
dieldrin	0.09	1.25
endrin	0.07	1.30
o,p' DDT	0.08	1.22
p,p' DDD	0.07	1.50
p,p' DDE	0.06	1.25
p,p' DDT	0.04	1.00

\* déterminée pour une concentration en pesticide de l'ordre de 1  $\mu\text{g/L}$ .

## RENDICATIONS

1. Electrode de pâte de carbone caractérisée par sa composition contenant en plus du carbone et de l'huile minérale, un pourcentage d'octadecyl (C18) et d'hydroxyapatite, permettant la détermination indirecte des composés non électroactifs en milieux aqueux.
2. Le carbone formant la pâte de l'électrode selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il peut être carbone vitreux, carbone pyrolytique, fil de carbone, carbone microporeux, nanotubes de carbone ou nanofibres de carbone.
3. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle permet le contact électrique avec la pâte à l'aide d'un fil conducteur qui peut être en or, cuivre, argent, platine ou en acier inoxydable.
4. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle permet la détermination de substances non électroactives sur la base de l'inhibition du signal d'un ion métallique en solution qui peut être, entre autres, celui du cuivre, plomb, cobalt, nickel, zinc, manganèse, argent ou mercure.
5. Pâte de carbone modifiée selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle peut être utilisée en mode "continu" (sans renouvellement de la pâte après analyse) et/ou "discontinu" (changement de la pâte après chaque mesure).
6. Pâte de carbone modifiée selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle peut être utilisée pour le remplissage d'électrodes solides fixes ou tournantes.
7. Pâte de carbone modifiée par C18 et hydroxyapatite selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle peut être incorporée dans des électrodes à usage unique.

