



HAL
open science

Développement de dispositifs électrochimiques innovants basés sur des microinterfaces liquide-liquide pour la détection de polluants organiques émergents : cas de résidus médicamenteux

Caroline Cannizzo, Sophie Peulon

► To cite this version:

Caroline Cannizzo, Sophie Peulon. Développement de dispositifs électrochimiques innovants basés sur des microinterfaces liquide-liquide pour la détection de polluants organiques émergents : cas de résidus médicamenteux. JIE 2022 - 25ème édition des Journées Informations Eaux 2022, APTEN, Oct 2022, Poitiers, France. hal-03863633

HAL Id: hal-03863633

<https://hal.science/hal-03863633v1>

Submitted on 21 Nov 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DEVELOPPEMENT DE DISPOSITIFS ELECTROCHIMIQUES INNOVANTS BASES SUR DES MICROINTERFACES LIQUIDE-LIQUIDE POUR LA DETECTION DE POLLUANTS ORGANIQUES EMERGEANTS : CAS DE RESIDUS MEDICAMENTEUX

Caroline CANNIZZO¹, Sophie PEULON¹

¹Université Paris-Saclay, UMR3685 NIMBE (CNRS/CEA), Gif sur-Yvette
caroline.cannizzo@cea.fr ; sophie.peulon-page@cea.fr ; sophie.peulon@cnrs.fr

La pollution des eaux est une problématique préoccupante du fait de réels risques à moyen terme d'avoir un accès plus restreint à de l'eau potable, ressource indispensable à la vie. Les sources et la nature des polluants sont variées (métaux lourds, polluants organiques, etc.). Parmi ceux-ci, les molécules issues de l'industrie pharmaceutique font aujourd'hui l'objet de nombreuses préoccupations, à la fois du fait de leur présence sur l'ensemble de la planète (1), mais également pour leurs effets sur les écosystèmes et sur l'homme, parfois méconnus, surtout lorsqu'ils se retrouvent en mélange (2).

Le développement de capteurs prêts à l'emploi, capables de détecter sur site des polluants variés (organiques, inorganiques) reste à l'heure actuelle un vrai défi pour contrôler en permanence la pollution des eaux. Les capteurs électrochimiques présentent dans ce contexte plusieurs avantages (3), car ils sont fiables, sensibles, et présentent en général des temps de réponses courts. Ils sont peu coûteux, avec une faible consommation énergétique, et nécessitent peu de main d'œuvre spécialisée comme cela peut être le cas pour d'autres techniques de laboratoires, très sensibles et sélectives certes, mais néanmoins beaucoup plus lourdes à mettre en œuvre. Ils sont donc particulièrement intéressants pour du suivi en continu de la qualité des eaux (4). Ces capteurs étant cependant généralement basés sur des réactions électrochimiques, ils nécessitent alors que les molécules ciblées présentent elles-mêmes des propriétés d'oxydo-réduction.

A l'inverse, l'électrochimie aux interfaces liquide-liquide permet d'étudier très simplement le transfert d'espèces chargées entre deux phases non miscibles (eau/solvant organique), sans qu'il ne se produise de réaction électrochimique, ce qui ouvre la voie à de nombreux champs d'applications, et notamment pour le développement de capteurs (5). L'utilisation de dispositifs électrochimiques basés sur ce principe offre donc de réelles opportunités pour la détection d'analytes variés puisqu'ainsi, en théorie, n'importe quelle espèce chargée peut être détectée et quantifiée, sans nécessité qu'elle soit électroactive (5,6). En plus des avantages cités précédemment pour les capteurs électrochimiques conventionnels, de tels dispositifs présentent notamment l'intérêt de ne pas utiliser d'électrode solide qui nécessiterait une régénération de la surface, et donc de s'affranchir des problèmes de pollution. De plus, il est possible de réaliser les mesures directement sur des eaux même très faiblement conductrices, sans nécessité d'ajouter un électrolyte pour rendre la solution conductrice et/ou de préparation complexe de l'échantillon, ce qui laisse entrevoir des possibilités intéressantes pour la conception de systèmes dans le cas d'eaux environnementales peu chargées en sels. Ces dispositifs sont donc particulièrement intéressants, que ce soit pour de l'analyse en laboratoire, du suivi en ligne, ou le développement de systèmes portatifs (7,8).

Précédemment, nous avons étudié avec succès la détection de métaux lourds (Pb, Cd, Zn), seuls ou en mélange, et ce à des concentrations allant jusqu'à 6ppb grâce à l'utilisation de réseaux de micropores (9,10). Le présent travail permet de montrer les potentialités de ces dispositifs basés sur des microinterfaces liquide-liquide pour l'analyse de molécules organiques, seules ou en mélange. Pour cela, deux composés modèles ont été choisis parmi une liste de composés pharmaceutiques fréquemment rencontrés dans les eaux, et

parfois difficiles à détecter par des méthodes simples : le Valsartan (VsT) et le Diclofénac (DFc).

Le Valsartan fait partie de la famille des antagonistes des récepteurs de l'angiotensine II (11). Cette substance, naturellement présente dans l'organisme, provoque une contraction des artères qui augmente la pression artérielle et fatigue le cœur. L'administration de Valsartan à des patients hypertendus diminue la pression artérielle sans toutefois influencer la fréquence cardiaque. Il est donc très couramment prescrit dans les pays dits développés (12). Cette molécule, excrétée essentiellement inchangée (11,13), est mal éliminée par les traitements des eaux classiques (14,15) et nécessite des traitements plus poussés tels que l'ozonation ou la filtration sur charbon actif (16). Le Valsartan s'accumule donc en général dans les effluents des stations d'épuration (STEP), puis est rejeté dans les eaux (17). Certaines études suggèrent ainsi que le Valsartan est ubiquitaire et persistant dans l'environnement aquatique (18). Il fait partie des composés pharmaceutiques dont les concentrations relevées sont les plus élevées dans les eaux françaises (19), mais également ailleurs en Europe (12,16).

Nous n'avons trouvé dans la littérature que très peu d'exemples de capteurs électrochimiques de Valsartan, basés soit sur la réduction de la molécule isolée (20), soit sur celle de son complexe avec le nickel (21). Il est plus couramment détecté *via* des techniques de chromatographie, par exemple après concentration d'échantillons d'urine sur des cartouches de lignine (22), ou par des techniques spectrophotométriques (23).

Le Diclofénac est quant à lui une molécule pharmaceutique de la famille des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Il est très couramment utilisé en France en médecine humaine pour ses propriétés antalgiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires, et est indiqué dans la prise en charge d'une large gamme de pathologies. Il est l'exemple-type de molécules pharmaceutiques pouvant, dans certaines circonstances, provoquer des ravages dans les écosystèmes, *via* sa transmission le long de la chaîne alimentaire. Il a ainsi été reconnu coupable de la quasi-extinction d'une race de vautours au Pakistan, de par son usage vétérinaire sur le bétail (24). En France, il n'a qu'un usage en santé humaine. Il a été classé en 2015 parmi les substances à surveiller en Europe (25), et fait depuis lors l'objet d'une attention particulière en métropole française, dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines. Il a pu être détecté dans 29 % des eaux de surface analysées entre 2007 et 2018 (26). Si ce rapport n'a pas conclu à une réelle criticité en terme de toxicité humaine, sa mauvaise élimination lors des traitements dans les STEPs ne réalisant pas de traitements tertiaires (ozonation notamment), et sa tendance à la bioaccumulation (27), en font un bon candidat pour cette étude.

Le Diclofénac présente lui aussi des propriétés électrochimiques. Les exemples de capteurs électrochimiques du Diclofénac sont un peu plus nombreux que pour le Valsartan. Si un immunocapteur électrochimiluminescent a été développé (28), la plupart des travaux sont basés sur le fait que le Diclofénac peut être oxydé (29). Différents systèmes d'électrodes sérigraphiées (30, 31) ou à pâte de carbone dopés par des nanomatériaux ont ainsi été décrits, pour la détection de Diclofénac seul (32), mais aussi simultanément avec la Morphine par des méthodes de voltammétrie impulsométrique différentielle (33), ou avec l'Ibuprofène par des méthodes de chronoampérométrie (34).

A notre connaissance, très peu d'exemples d'étude du transfert du Diclofénac au travers de microinterface liquide-liquide ont été rapportées à ce jour. On peut citer par exemple l'étude du transfert d'acides faibles, dont le Diclofénac, à l'interface eau / 1,2 dichloroéthane, décrit par Girault et Coll. (35), ou encore l'étude de son interaction avec des polymères à empreintes moléculaire capables d'influer sur son transfert (36). Sa détection, seul en solution, par des méthodes voltampérométriques différentielles pulsées, à l'interface eau/ 1,6-dichlorohexane au travers de réseaux de micropores percés dans une membrane de

nitruure de silicium a également été étudiée de manière un peu plus approfondie (37). Sa détection en mélange n'a cependant pas été étudiée.

La présente étude démontre l'intérêt de dispositifs électrochimiques basés sur des transferts au travers de microinterfaces liquide-liquide pour la détection de molécules pharmaceutiques. Nous avons pu mettre au point des conditions expérimentales pour détecter très simplement, et sans préparation complexe d'échantillon, les deux composés modèles choisis. Le Valsartan et le Diclofénac ont ainsi pu être quantifiés, seuls mais également en mélange, ce qui est un point important pour pouvoir envisager de futures applications.

I. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

I.1. Réactifs et préparation des solutions.

Le Valsartan (Sigma aldrich, certifié standard pharmaceutique), le sel de sodium du Diclofénac (Sigma aldrich, >98%) et le 1,2 dichloroéthane (1,2 DCE, Sigma Aldrich, 99,8%) ont été utilisés tels quels, sans purification préalable. Les solutions aqueuses ont été préparées avec de l'eau Milli-Q, obtenue à partir d'un système de purification Millipore.

Le Valsartan étant très peu soluble en milieu aqueux lorsqu'il n'est pas chargé, les solutions ont été préparées à partir d'une solution mère à 10^{-1} mol.L⁻¹ dans l'éthanol, puis diluées dans l'eau et ajustées en pH. Le Diclofénac sous forme de sel de sodium est lui soluble dans l'eau, les solutions ont néanmoins été préparées de manière similaire à celles du Valsartan. La quantité d'éthanol présente dans les solutions aqueuses ainsi préparées ne dépasse pas 2% en volume, et nous avons vérifié que la présence d'éthanol ne modifiait pas la mesure (non détaillé ici). Le pH des solutions est ensuite ajusté (avec une précision de $\pm 0,1$ unités pH) à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique (Fluka Analytical) ou d'hydroxyde de sodium (Fluka Analytical). Les solutions aqueuses sont préparées fraîchement avant chaque mesure.

Le sel de l'électrolyte support de la phase organique, le tetrahexylammonium tetrakis (4-chlorophenyl) borate (THATPBCl), a été synthétisé au laboratoire selon une procédure déjà décrite précédemment (38) à partir du tetrakis (4-chlorophenyl) borate de potassium (TPBClK, Sigma-Aldrich, 98%) et du chlorure de tetrahexylammonium (THACl, Aldrich, 96%). Il n'y a pas d'électrolyte support dans la phase aqueuse.

I.2. Dispositif expérimental et mesures électrochimiques

Le schéma du dispositif expérimental est représenté ci-dessous (Figure 1).

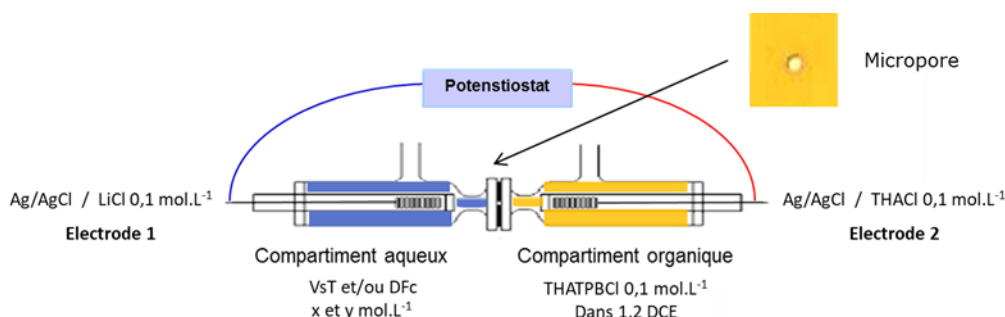


Figure 1 : Schéma du montage expérimental

Le montage est composé de deux compartiments : un compartiment aqueux dans lequel est placée la solution de Valsartan et/ou de Diclofénac, ne contenant pas d'électrolyte support, et un compartiment organique contenant le 1,2 DCE, avec un électrolyte support (THATPBCl à 0,1 mol.L⁻¹).

Chaque compartiment contient une électrode de référence Ag/AgCl, préparée au laboratoire à partir d'un fil d'argent (Goodfellow, 99,99%) en milieu acide chlorhydrique 0,1 mol.L⁻¹. Les électrodes de références sont séparées du compartiment par un pont électrolytique contenant soit une solution de LiCl à 0,1 mol.L⁻¹ (compartiment aqueux, **Electrode 1**) ou THACl à 0,1 mol.L⁻¹ (compartiment organique, **Electrode 2**).

Ces deux compartiments sont séparés par une membrane percée d'un micropore. Le micropore utilisé, de diamètre (50±5) µm de diamètre est percé par photoablation laser (société Alphanov) dans un disque de polyimide (Kapton®, Dupont) d'épaisseur 25 µm. Avant chaque mesure, la membrane de polyimide est nettoyée 3 minutes, sous ultrasons, dans des bains successifs d'acétone, d'éthanol puis d'eau Milli-Q, puis soigneusement séchée avant d'être introduite dans le dispositif.

Le remplissage des compartiments se déroule selon une procédure précédemment établie (38), en commençant par le compartiment aqueux, puis en remplissant le compartiment organique et ce afin d'assurer une bonne répétabilité des mesures. Des expériences préliminaires (non présentées ici) ont montré qu'il n'était pas nécessaire de réaliser une mise en contact préalable des phases aqueuses et organiques, et que les mesures pouvaient être réalisées directement après le remplissage, sans temps d'équilibration, avec une bonne reproductibilité.

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un potentiostat de type Autolab (PGSTAT302N, Metrohm) contrôlé par le logiciel GPES (Metrohm). Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode 1 (côté aqueux). Les mesures ont été réalisées par voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1. Principe des dispositifs électrochimiques basés sur des microinterfaces liquide-liquide (µITIES)

Le principe est basé sur la mesure des courants résultants du transfert de molécules chargées entre deux phases non miscibles (eau/ 1,2 dichloroéthane dans le cas présent) induit par l'imposition d'une différence de potentiel entre deux électrodes, l'une placée dans le compartiment aqueux et l'autre dans le compartiment organique, (Figure 1).

L'interface est alors polarisée, et des espèces chargées de part et d'autre de l'interface vont transférer (plus ou moins facilement, c'est-à-dire à un potentiel plus élevé, en fonction de leur affinité pour la phase opposée à celle dans laquelle elles se trouvent) afin de rétablir l'équilibre décrit par l'équation de Nernst :

$$\Delta_{\circ}^w \phi = \Delta_{\circ}^w \phi_i^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_i^o}{a_i^w} \right) \quad (\text{Equation 1})$$

Avec

$\Delta_{\circ}^w \phi$: différence de potentiel Galvani de l'interface

$\Delta_{\circ}^w \phi_i^0$: potentiel standard de transfert de l'espèce i

z_i : charge de l'espèce i

a_i^o et a_i^w : activités de l'espèce i dans la phase organique (o) et aqueuse (w)

R : constante des gaz parfaits

T : température

F : constante de Faraday.

Il peut s'agir d'un transfert direct ou d'un transfert assisté, si besoin, par l'ajout d'un complexant spécifique qui permettra la formation d'une espèce chargée plus facilement transférable. Le complexant est plus souvent ajouté dans la phase organique. (5,39)

La Figure 2(a) présente de façon très schématique les processus d'un transfert direct à l'interface entre les deux phases, mais la théorie sur laquelle reposent ces mesures est complexe, et a été rapportée largement dans diverses revues et ouvrages (40,41,42).

A l'inverse, les mesures expérimentales sont simples à mettre en œuvre et bien reproductibles, notamment pour des microinterfaces qui limitent la chute ohmique et le courant capacitif, permettant ainsi des mesures de faibles courants de transferts avec seulement deux électrodes (43). De plus, grâce à l'utilisation de microinterfaces, il est possible également de s'affranchir de la présence d'un électrolyte dans la phase aqueuse, ce qui permet de travailler dans des conditions plus proches d'une situation réelle sans ajout de produit (44, 45).

Différents montages avec des microinterfaces peuvent être trouvés dans la littérature, tels qu'historiquement des microinterfaces obtenues à partir de micro-pipettes en verre (46,47), de méthodes sol-gel (48) ou *via* la fabrication de micropores, dans des matériaux comme du verre (49), du silicium (50,51), percés mécaniquement (52) ou par laser. Dans notre cas, ces micropores sont percés par laser dans des films de polyimide, qui présentent à la fois une bonne résistance mécanique et chimique avec une bonne reproductibilité et stabilité des pores dans le temps, point essentiel pour le développement de capteurs. Les études précédentes, concernant à la fois les dimensions des pores et le protocole de remplissage (38,53), ont permis de définir notamment les meilleures conditions en termes de dimensions (micropores et membrane) pour avoir des mesures parfaitement répétables et donc bien adaptées à la mise au point de dispositifs électrochimiques pour la détection et la quantification de polluants.

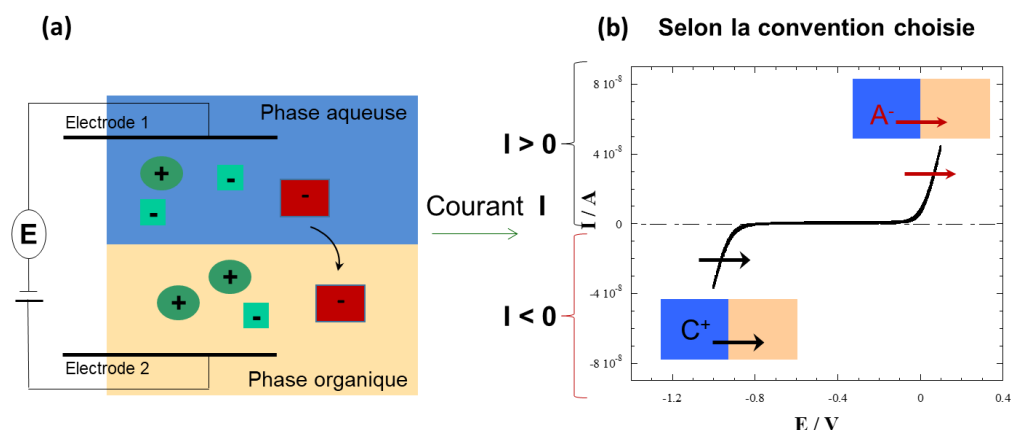


Figure 2 : Principe du capteur basé sur une microinterface liquide-liquide

Etant donné que l'eau est la phase généralement commune à tous les dispositifs de microinterfaces liquide-liquide, nous avons choisi, et contrairement à ce qui est généralement rapporté dans la littérature, de référer le potentiel entre les deux électrodes

par rapport à la phase aqueuse. En conséquence, selon cette convention, un courant positif correspondra au transfert d'une espèce chargée négativement de la phase aqueuse vers la phase organique, ou inversement d'une espèce chargée positivement de la phase organique vers la phase aqueuse, comme illustré par la Figure 2(b).

II.2. Etudes du transfert de VsT et DFc à l'interface eau/ 1,2 DCE par Voltampérométrie Cyclique

II.2.1. Détermination du pH d'étude

Le Valsartan (VsT) comme le Diclofénac (DFc) sont des molécules organiques comportant toutes deux des groupements ionisables (Figures 3(a) et (b)).

Le DFc possède une fonction acide carboxylique de pKa 4,15 (27). Le VsT possède également une fonction acide carboxylique (pKa₁ = 3,9), mais présente en plus une fonction tétrazole de pKa très proche (pKa₂ = 4,73) (11).

La possibilité de déprotoner ces molécules, pour obtenir des composés chargés négativement, permet d'envisager l'étude de leur transfert direct au travers de microinterfaces liquide-liquide eau-1,2 dichloroéthane.

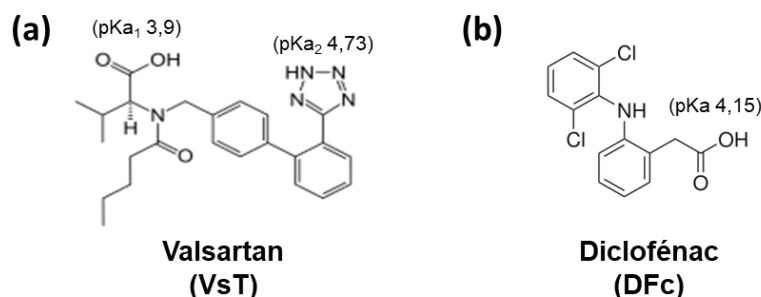


Figure 3: Structures des molécules étudiées

Afin de déterminer les conditions de détection de ces molécules, une étude en fonction du pH a tout d'abord été réalisée par voltampérométrie cyclique. Les mesures ont été réalisées à 5 mV.s⁻¹, à partir du potentiel libre pour aller vers les plus hautes valeurs de potentiel (0,2V) puis jusqu'à -0,9V. Elles sont cependant reproductibles quel que soit le sens du balayage. Les valeurs de courant sont systématiquement relevées sur le balayage aller. Nous nous sommes plus particulièrement focalisés sur la zone de courant positif car selon la convention adoptée, les molécules qui doivent transférer sont des espèces chargées négativement et donc attendues dans cette zone.

Les Figures 4(a) et 4(b) présentent les voltampérogrammes obtenus dans le cas de VsT et de DFc respectivement, à une même concentration de 5 10⁻⁴ mol.L⁻¹, pour différents pH. Il est à noter que des blancs en l'absence de VsT et DFc ont été systématiquement réalisés pour ces différents pH, ce qui a permis de vérifier qu'aucun courant n'est mesuré en l'absence des molécules étudiées, et ce quelle que soit la valeur du pH.

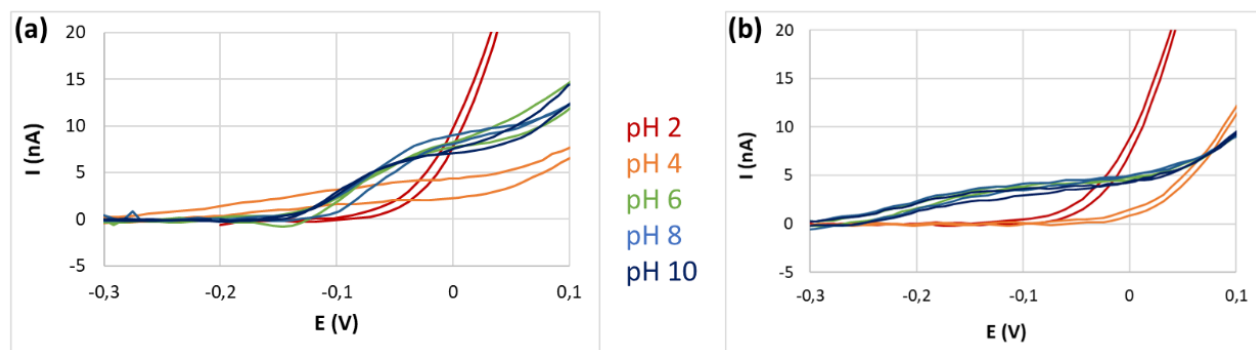


Figure 4: Voltampérométries Cycliques obtenues en présence de VsT (a) et DFc (b) à $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour différents pH.

Dans le cas du VsT, on observe l'apparition d'un courant positif à partir de $\text{pH} = 4$, et dont l'intensité devient maximale et ne varie plus à partir de $\text{pH} = 6$. Ceci correspond bien, selon la convention choisie, au transfert direct d'une molécule chargée négativement de la phase aqueuse vers la phase organique, tel qu'attendu. L'intensité des courants observée est en accord avec les valeurs de pK_a du VsT, avec une augmentation de la quantité de molécules chargées parallèlement à l'augmentation du pH, pour atteindre un maximum lorsque l'on se trouve à un pH au-dessus des deux pK_a s ($\text{pH} 6$ et au-delà) (54).

Pour le DFc, les observations sont là encore en accord avec la valeur du pK_a de la molécule, (35), puisqu'un courant positif, correspondant à un transfert direct d'une molécule chargée négativement de la phase aqueuse à la phase organique, est observable pour un pH supérieur à la valeur du pK_a . L'intensité des courants observée ne varie pas au-delà de $\text{pH} = 6$. Ceci s'explique par la présence d'une seule fonction déprotonable (pK_a de l'acide carboxylique 4,15) pour cette molécule. A partir de $\text{pH} 6$, le DFc est sous forme de carboxylate.

Par la suite, nous avons choisi de travailler à un pH proche de la neutralité, $\text{pH} 7,2$, car ainsi nous nous plaçons au-dessus des pK_a s de ces deux molécules, ce qui simplifiera leur étude, et les vagues de courant obtenues, lorsque l'on est à un pH supérieur aux pK_a s (i.e. $\text{pH} > 6$), sont bien reproductibles. De plus, ces conditions de mesure sont proches de celles des milieux naturels.

II.2.2. Quantification

Pour le pH choisi, nous avons voulu vérifier qu'il était possible de quantifier ces deux molécules, présentes seules en solution aqueuses, à l'aide de mesures par voltampérométrie cyclique. Pour cela, nous avons préparé des solutions à différentes concentrations selon le protocole indiqué précédemment.

L'étude de VsT et DFc à différentes concentrations (Figure 5(a) et (c)) montre tout d'abord, dans toute la gamme de concentrations étudiée, une bonne superposition des balayages aller et retour des voltampérométries cycliques, lors de mesures à 5 mV.s^{-1} . Ceci signifie que, dans nos conditions de mesure, l'état d'équilibre est bien atteint et que les processus électrochimiques sont uniquement limités par un processus de diffusion sphérique à la microinterface eau/1,2 dichloroéthane (55).

Par ailleurs, on remarque que dans le cas du VsT la vague de courant est plus proche du mur des potentiels positifs que pour le DFc, ce qui signifie que le VsT semble avoir plus de difficulté à transférer vers la phase organique.

On note également que pour une même concentration, les courants sont supérieurs dans le cas du VsT à ceux obtenus pour le DFc (autour de 8 et 4 nA, respectivement, pour VsT et DFc à $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹), signifiant ainsi une meilleure sensibilité pour le VsT. Ceci pourrait s'expliquer par un coefficient de diffusion plus important pour le VsT que pour le DFc.

L'exploitation plus poussée de ces voltampérogrammes cycliques, ainsi que des études à différentes vitesses de balayage, comme déjà menées pour d'autres polluants (9,38), permet de mieux caractériser le transfert des molécules étudiées, et d'accéder à des informations telles que la charge de l'espèce transférée, son coefficient de diffusion, ainsi que le régime de diffusion (56,57,58). Cependant, ceci ne rentre pas dans le cadre de cette étude, et nous nous focaliserons ici seulement sur les aspects liés à la détection de ces espèces plus qu'à leurs propriétés physico-chimiques.

L'étude sur une plage de concentration allant de 10^{-4} mol.L⁻¹ à $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ montre une bonne proportionnalité des courants en fonction des concentrations pour des mesures effectuées respectivement à 0 V pour VsT et -0,13 V pour DFc, avec la possibilité d'établir les droites d'étalonnages correspondantes (Figure 5(b) et (d)).

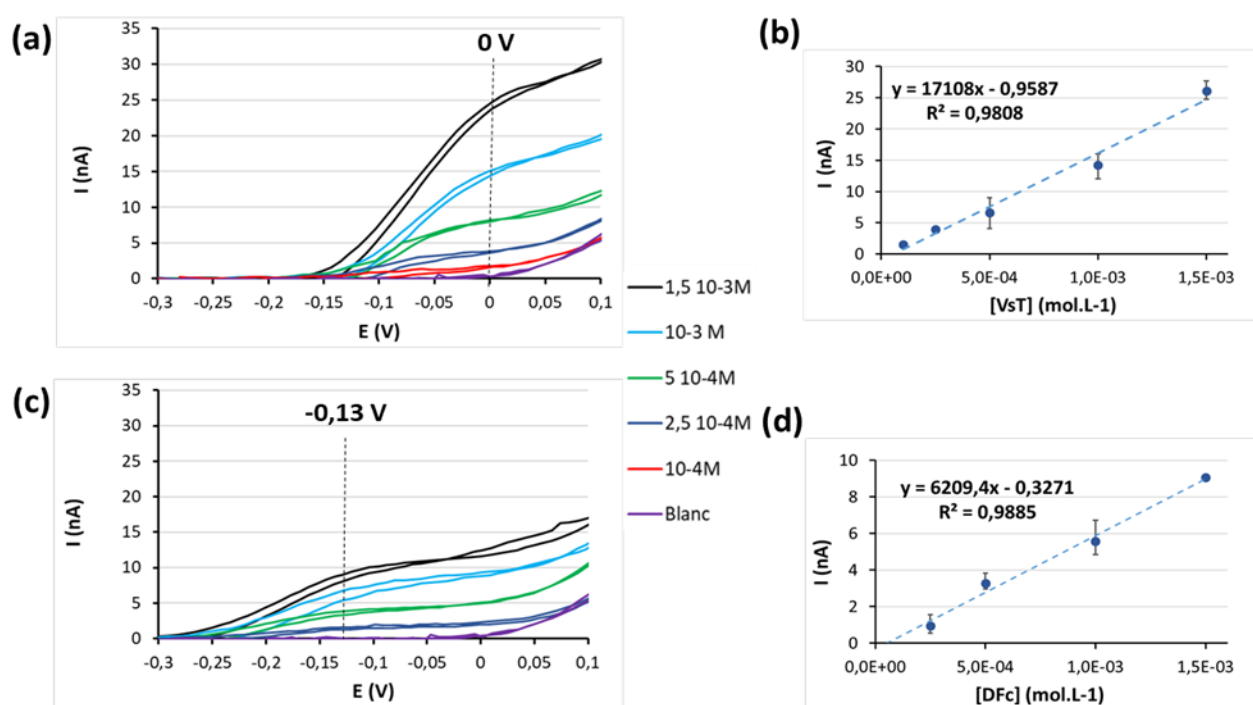


Figure 5: Voltampérogrammes Cycliques obtenus à $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en présence de VsT (a) et DFc (c) à pH 7,2 et pour différentes concentrations. Droites d'étalonnages correspondantes établies à partir des voltampérogrammes (scan aller) à 0V pour VsT (b) et -0,13V pour DFc (d). Les barres d'erreurs correspondent à 3 mesures différentes.

Si les concentrations les plus faibles mesurées ici (autour de 10^{-4} mol.L⁻¹ pour le VsT, et $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ pour le DFc) sont élevées, des travaux antérieurs, incluant ceux de notre équipe, ont montré qu'il sera possible de diminuer largement ces limites de détection en utilisant des réseaux de micropores (10,59,60).

L'étude par voltampérométrie cyclique du VsT et du DFc à différentes concentrations montre donc que le transfert de ces polluants organiques à une microinterface eau/1,2 dichoroéthane est bien reproductible dans ces conditions opératoires, permettant ainsi une quantification fiable. Il est à noter de plus que cette détection se fait à des valeurs de

potentiels légèrement différentes (respectivement à 0V et -0,13V), ce qui laisse supposer la possibilité de les détecter séparément dans un mélange.

La voltampérométrie cyclique n'est cependant pas la méthode la plus simple à utiliser pour des applications de capteurs électrochimiques, car elle nécessite des compétences spécifiques pour l'interprétation des voltampérogrammes obtenus. C'est pourquoi, dans la suite de ce travail, nous avons choisi d'étudier la possibilité de détecter et quantifier le VsT et le DFC par chronoampérométrie, une technique plus simple à mettre en œuvre et nécessitant moins de savoir-faire.

II.3. Quantification par chronoampérométrie de VsT et DFC, seuls ou en mélange

II.3.1. Choix des potentiels de mesure pour la chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à mesurer, pendant un temps donné, le courant obtenu à un potentiel fixé. Cette méthode électrochimique, très simple à mettre en œuvre, est particulièrement adaptée au suivi en continu de polluants (61). C'est pour cela que nous avons voulu étudier dans quelle mesure il serait possible d'utiliser cette méthode pour quantifier le VsT et le DFC, seuls ou en mélange, dans l'idée de pouvoir réaliser des suivis de polluants dans des mélanges plus complexes que ces solutions modèles.

La détection du Diclofénac par des méthodes de chronoampérométrie a déjà été étudiée et décrite dans la littérature (34), mais la mesure s'est faite en présence de l'ibuprofène et non de VsT. De plus, le concept était différent puisqu'il s'appuyait sur les propriétés d'électroactivité des deux molécules, qui peuvent s'oxyder, et ce à des potentiels très différents.

Dans le cas de notre étude, on exploite simplement le fait que les molécules sont chargées, et peuvent donc transférer au travers de la microinterface lorsque l'on applique une différence de potentiel. Ainsi, l'utilisation de microinterfaces liquide-liquide est donc plus facilement généralisable puisqu'elle pourrait s'appliquer également à des molécules chargées non électroactives.

Il a fallu dans un premier temps choisir les potentiels adéquats à imposer pour l'étude de chacune de ces deux molécules par chronoampérométrie. Pour cela, nous nous sommes basés sur la superposition des voltammogrammes obtenus précédemment pour le VsT et le DFC, (balayages aller uniquement) (Figure 6).

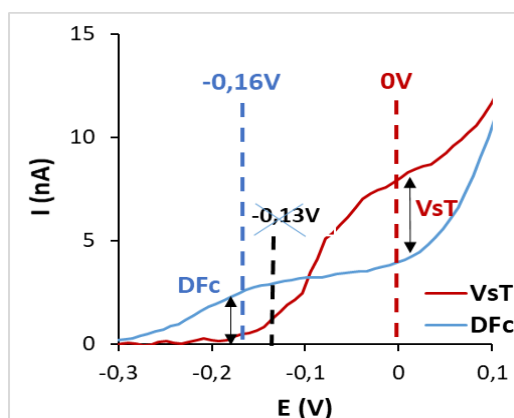


Figure 6 : Superposition des balayages aller des voltampérogrammes cycliques obtenus à $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour VsT et DFC $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à pH 7,2 pour choisir les potentiels à imposer en chronoampérométrie

On peut observer que les potentiels choisis précédemment pour quantifier le VsT et le DFC à partir des courants limites ne seraient pas tout à fait adaptés dans le cas d'un mélange. On voit en effet clairement que l'imposition d'un potentiel à $-0,13\text{V}$ pour quantifier le DFC en mélange pourrait poser problème, car à ce potentiel, la valeur de courant en présence de VsT n'est pas nulle. Il semble cependant possible, en décalant légèrement la valeur du potentiel de mesure pour DFC, et en se plaçant à $-0,16\text{V}$, de le détecter seul car il n'y aura pas de courant lié au VsT à ce potentiel (pas de transfert). Dans ce sens, il a été vérifié, à partir des voltampérogrammes cycliques réalisés à plusieurs concentrations pour le DFC (Figure 5(c)) qu'une droite d'étalonnage (non présentée ici) peut être établie à partir des valeurs relevées à $-0,16\text{V}$.

Pour la valeur de potentiel choisie pour quantifier le VsT (0V), un courant correspondant au transfert du DFC est également attendu dans le cas d'un mélange. Cependant, en considérant que la valeur de courant pour le DFC est un plateau et ne varie quasiment pas entre $-0,16\text{V}$ et 0V , il apparaît possible d'envisager la quantification du VsT à 0V en retranchant de la valeur du courant limite, la valeur de l'intensité mesurée à $-0,16\text{V}$ pour le DFC.

II.3.2. Quantification par chronoampérométrie de VsT et DFC seuls en solution

L'étude par chronoampérométrie de VsT et DFC, seuls en solution aqueuse à $\text{pH } 7,2$, a été réalisée en imposant pendant un temps de 300s les potentiels choisis précédemment à savoir 0V pour le VsT et $-0,16\text{V}$ pour le DFC. Les courbes obtenues (Figures 7(a) et (c)) montrent que la mesure du courant se stabilise très rapidement, environ après 10s , et reste ensuite stable sur toute la période de temps considérée. Les droites d'étalonnage (Figures 7(b) et (d)) ont été réalisées en relevant la valeur du courant après 100s d'imposition de potentiel.

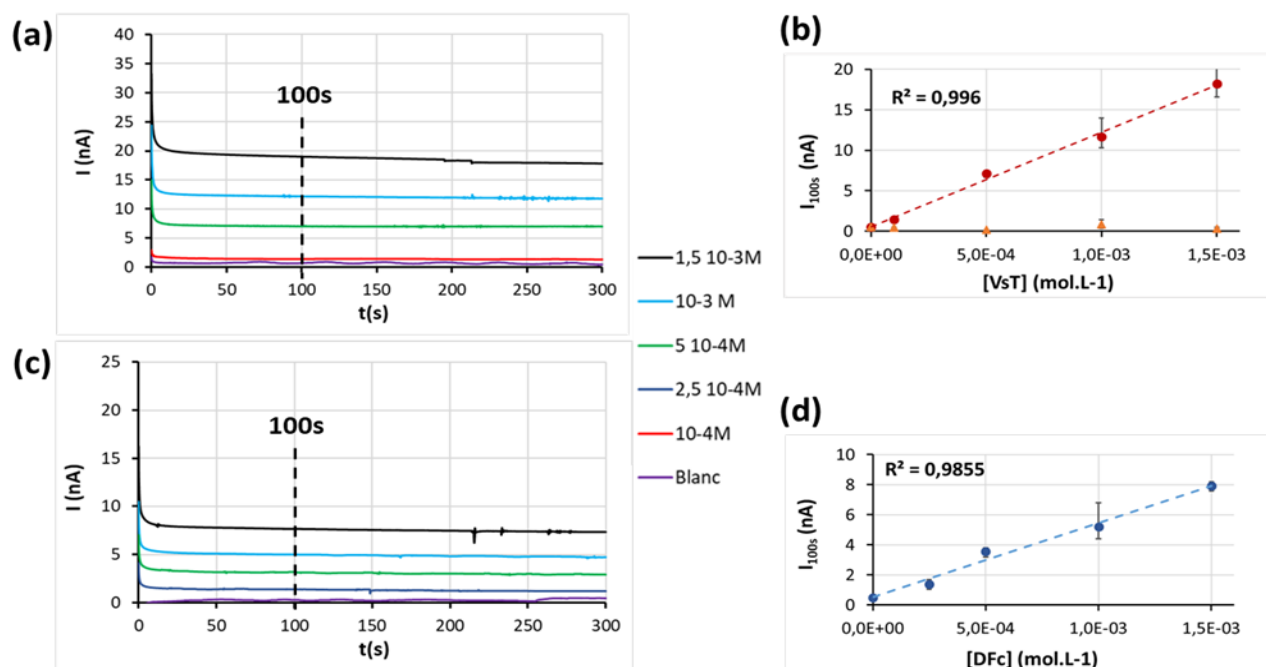


Figure 7 : Chronoampérométries obtenues à 0V pour VsT (a) et à $-0,16\text{V}$ pour DFC (c), à $\text{pH } 7,2$ et pour différentes concentrations. Droites d'étalonnages établies à partir des courants relevés sur les chronoampérométries à 100s , à 0V (b, marques rouges) et à $-0,16\text{V}$ (b, marques oranges) pour VsT, et à $-0,16\text{V}$ pour DFC (d). Les barres d'erreurs correspondent à 3 mesures différentes.

Les résultats obtenus montrent une bonne linéarité du courant en fonction des concentrations dans les conditions choisies, et ce pour les deux molécules étudiées. Par ailleurs, les mesures de chronoampérométrie à -0,16V, dans le cas d'une solution de VsT (Figure 7 (b), marques oranges), montrent que la valeur de courant est quasi nulle à ce potentiel, conformément à ce qui était attendu (Figure 6). Ainsi, dans le cas d'un mélange de VsT et de DFc, il serait possible de quantifier DFc seul à -0,16V, et de mesurer le courant correspondant à la valeur de (DFc + VsT) à 0V.

Cette méthode de détection par chronoampérométrie, plus simple à interpréter que la voltampérométrie cyclique, puisqu'il suffit de relever une valeur de courant à un potentiel donné, offre des perspectives intéressantes pour aller vers du suivi en continu de la présence de plusieurs polluants en mélange dans les eaux. De plus les temps de mesure, fixés à 100s, restent très raisonnables.

II.3.3. Quantification par chronoampérométrie de VsT et DFc en mélange

L'étude de VsT et DFc en mélange a été réalisée par chronoampérométrie aux potentiels définis précédemment, et en relevant la valeur du courant après 100s de mesure. Les mélanges ont été réalisés en gardant la quantité totale de polluants, $[VsT + DFc]$, fixée à $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, mais en faisant varier les proportions des constituants dans le mélange. La Figure 8 présente les valeurs de courant obtenues soit directement (pour le DFc), soit pour le VsT après soustraction du courant dû à la contribution du DFc. Les chiffres indiqués entre parenthèses représentent la valeur du ratio VsT/DFc.

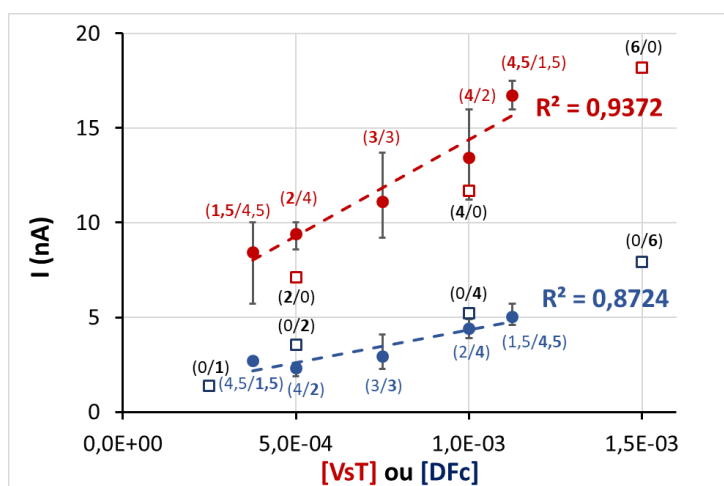


Figure 8 : Droites d'étalonnage établies à partir des mesures de chronoampérométrie, pour différents mélanges avec $[VsT+DFc] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le potentiel est fixé à 0V pour la mesure de VsT et à -0,16V pour celle de DFc. Pour DFc (marques bleues pleines), la valeur du courant est celle relevée à 100s. Pour VsT (marques rouges pleines), la valeur de courant est celle relevée à 100s après avoir retranché la valeur de courant relevée à 100s pour le DFc. Marques vides bleues ou rouges : rappel des courants relevés à 100s pour VsT et DFc seuls. Les chiffres entre parenthèses représentent la valeur du ratio VsT/DFc pour chaque point de mesure. Les barres d'erreurs correspondent à 3 mesures différentes.

On peut tout d'abord remarquer une linéarité relativement bonne des valeurs de courant relevées, pour le VsT comme pour le DFc. Il apparaît donc possible de détecter ces deux molécules isolément dans un mélange, et ce quel que soit le type de mélange.

Il est par ailleurs important de relever que si les barres d'erreurs sont relativement importantes dans le cas du VsT, ceci est dû au fait que ces points ne correspondent pas à une mesure directe mais à une différence de mesures (courants à 0V et à -0,16V). Les erreurs sur la mesure du VsT se cumulent donc avec celles sur la mesure du DFc. Néanmoins, on obtient une bonne linéarité, qui devrait permettre de quantifier le VsT en présence de DFc.

On note également que le courant obtenu pour le VsT est supérieur à celui observé pour le DFc, et ce même après avoir corrigé la valeur mesurée de la contribution liée au DFc. Ceci confirme, comme déjà observé dans le cas des composés seuls en solution, une plus grande sensibilité pour le VsT que pour le DFc.

Par ailleurs, les valeurs de courant obtenues par chronoampérométrie pour VsT et DFc en mélange (Figure 8, marques pleines) ont été comparées à celle obtenues pour ces mêmes molécules seules en solution (Figure 8, marques vides). On remarque que pour le DFc, il n'y a pas d'interférence due à la présence de VsT : les valeurs de courant obtenues en mélange sont très proches de celles obtenues pour la molécule seule. La quantification de DFc est donc possible, sans interférence due à la présence du VsT.

Pour le VsT en mélange, les valeurs de courant obtenues sont légèrement supérieures à celles obtenues pour le VsT seul en solution, avec une légère translation de la droite d'étalonnage. Ceci est dû au fait qu'à 0V, la valeur du courant correspondant à la contribution du DFc n'est pas nulle (Figure 6) ; la présence de DFc entraîne une légère surestimation de la mesure de VsT, sans pour autant induire une interférence chimique.

Les résultats sont néanmoins intéressants, car quelle que soit la proportion de DFc présente par rapport à celle de VsT, qu'il soit en excès ou en défaut, on conserve la linéarité pour la mesure du VsT.

II.3. Perspectives pour des applications réelles : analyses du VsT et du DFc dans l'eau du robinet

Dans la perspective de détecter et de quantifier des polluants organiques dans des échantillons réels, nous avons voulu vérifier que la mesure de VsT et DFc restait possible dans des solutions préparées à partir d'eau du robinet (Plateau de Saclay, commune de Gif sur Yvette).

Les mesures dans l'eau du robinet ont tout d'abord été réalisées par voltampérométrie cyclique (Figure 9(a) et (c)), à différentes concentrations, comme précédemment.

On remarque que, pour le VsT comme pour le DFc, les voltampérogrammes réalisés à 5 mV.s⁻¹ sont bien définis, avec une vague présente aux mêmes potentiels que pour les mesures réalisées dans l'eau pure (Figure 5 (a) et (c)). Ce résultat est en lui-même particulièrement intéressant, puisqu'ainsi la détection du VsT et du DFc est possible directement dans l'eau du robinet, sans aucune préparation particulière.

On peut noter cependant que le mur correspondant aux potentiels positifs apparaît à des potentiels un peu moins élevés pour l'eau du robinet que pour l'eau pure. La présence d'espèces ioniques chargées négativement, qu'elles soient organiques ou inorganiques, pourrait expliquer cette observation. Si ceci n'est *a priori* pas de nature à gêner la quantification du DFc, car le courant est nul pour l'eau du robinet seule à -0,16V (Figure 9(c)), cela peut être par contre plus gênant pour la quantification du VsT à 0V (Figure 9(a)), valeur de potentiel où on observe un courant résiduel pour le blanc.

Les mesures ont ensuite été réalisées pour le VsT et le DFc par chronoampérométrie, dans les mêmes conditions que celles définies précédemment (potentiel imposé pendant 300s, à 0V pour VsT et -0,16V pour DFc, valeur de courant mesurée au bout de 100s). Les droites d'étalonnages établies à partir de ces mesures sont présentées Figure 9 (b) et (d). On obtient bien pour chaque molécule une bonne linéarité entre concentration et courant mesuré.

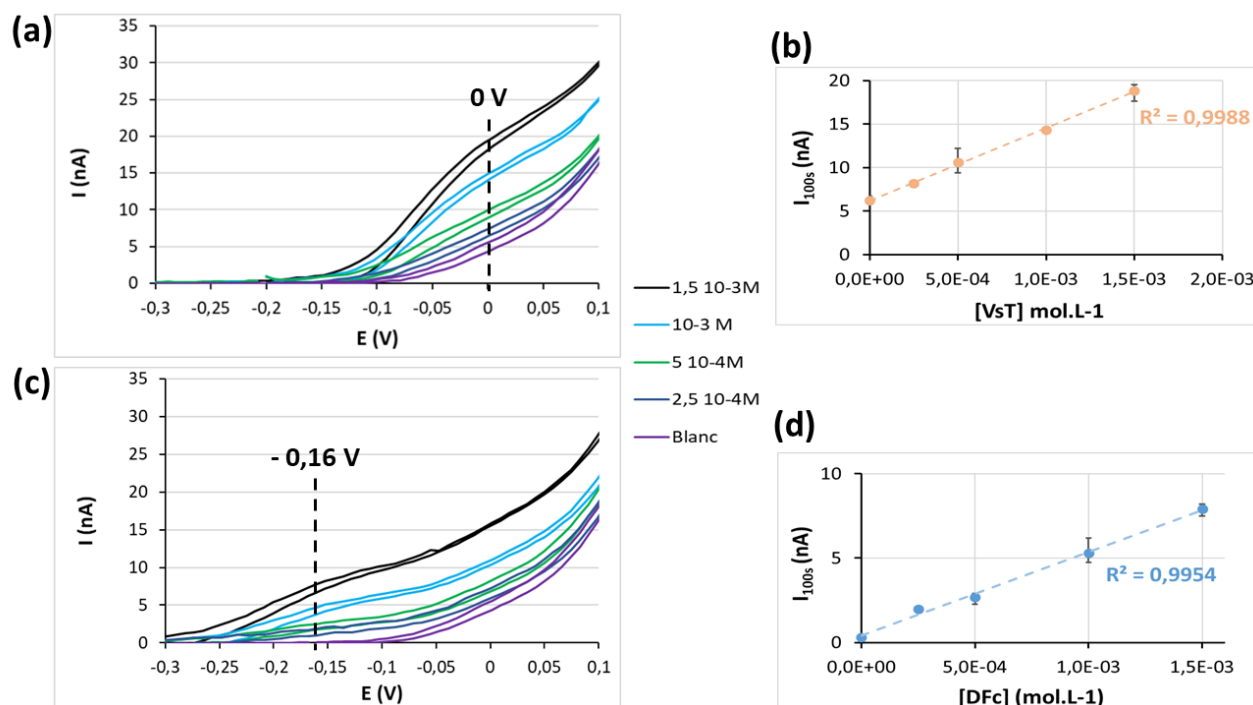


Figure 9 : Voltampérogrammes cycliques obtenus à 5 mV.s⁻¹ en présence de VsT (a) et DFc (c) à pH 7,2 dans l'eau du robinet, pour différentes concentrations. Droites d'étalonnages établies à partir des courants relevés sur les chronoampérométries à 100s, pour VsT à 0V (b) et pour le DFc à -0,16V (d). Les barres d'erreurs correspondent à 3 mesures différentes.

Les résultats obtenus dans l'eau du robinet ont ensuite été comparés à ceux obtenus précédemment dans l'eau pure (Figure 10(a) et (b)).

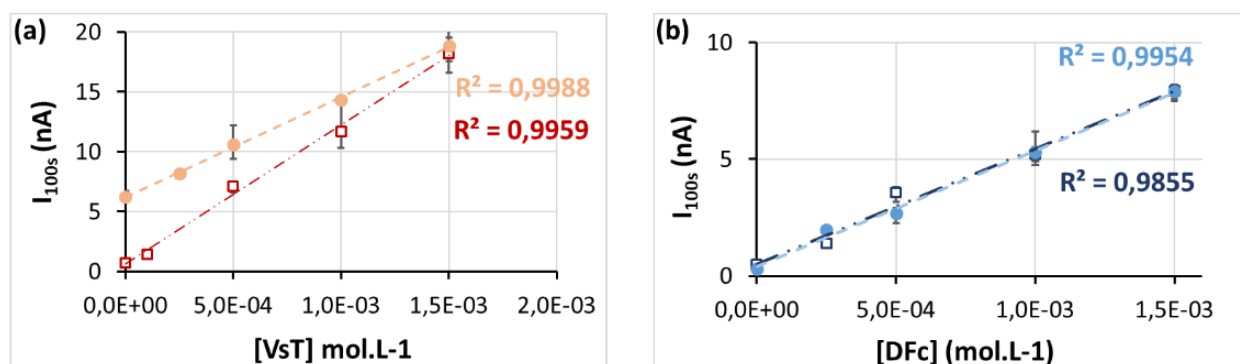


Figure 10: Droites d'étalonnages établies à partir des courants relevés sur les chronoampérométries à 100s, à un potentiel imposé de 0V pour le VsT (a) et -0,16V pour le DFc (b), à différentes concentrations dans l'eau du robinet (marques pleines) ou dans l'eau pure (marques vides). Les barres d'erreurs correspondent à 3 mesures différentes.

Dans le cas du DFc, on retrouve dans l'eau du robinet une droite d'étalonnage très similaire à celle obtenue dans l'eau pure (Figure 10(b)), ce qui est peu surprenant. La quantification du DFc est donc possible directement, malgré le changement de milieu.

Pour le VsT, on remarque tout d'abord que le courant observé en imposant un potentiel à 0V n'est pas nul dans l'eau du robinet en l'absence de VsT (Figure 10(a), marque pleine) alors qu'il l'était pour de l'eau pure (Figure 10(a), marque vide). Cette observation est en bon accord avec les mesures de voltampérométrie cyclique. Ceci explique pourquoi on obtient dans le cas du VsT une droite d'étalonnage dans l'eau du robinet qui diffère de celle obtenue dans l'eau pure, et ce particulièrement aux faibles concentrations (Figure 10(a)). Pour ce composé dont le transfert se situe à un potentiel très proche de celui du mur, la présence de résidus chargés dans l'eau du robinet nous fait surestimer sa quantité aux plus faibles concentrations.

Dans l'eau du robinet, la quantification du VsT est donc possible, mais il est nécessaire d'avoir réalisé au préalable une nouvelle droite d'étalonnage dans ce milieu.

Tous les résultats obtenus dans l'eau du robinet sont particulièrement intéressants, car pour le VsT comme pour le DFc, la quantification est possible directement et ce sans préparation de l'échantillon avant la mesure.

III. Conclusion

Les travaux présentés ont montré la faisabilité du transfert direct, au travers de microinterface liquide-liquide, de deux polluants organiques : le Valsartan et le Diclofénac. Une étude par voltampérométrie cyclique a permis de mettre en évidence leur transfert de l'eau vers le 1,2-dichloroéthane lorsque ceux-ci sont chargés négativement pour des pH supérieurs à leur valeur de pKa. La voltampérométrie cyclique a également permis de déterminer les potentiels optimaux pour pouvoir détecter ces deux molécules et les quantifier par chronoampérométrie, à la fois seules mais également dans un mélange. Des essais réalisés directement dans l'eau du robinet, et ce sans aucune préparation, ont montré que la quantification en milieu réel restait possible, soit directement dans le cas du Diclofénac, dont le potentiel de transfert se situe au milieu de la fenêtre de mesure, soit à condition de réaliser un étalonnage dans ce même milieu pour le Valsartan, dont le transfert s'effectue à un potentiel plus proche du mur de potentiel positif. L'utilisation de la chronoampérométrie offre des perspectives très intéressantes pour des applications dans des conditions réelles de suivi de pollution en flux continu, car il s'agit d'une technique très simple à mettre en œuvre, sans traitement complexe des données.

Le Diclofénac et le Valsartan ont été choisis comme modèle de polluants d'origines pharmaceutiques fréquemment rencontrés en sortie de STEP (17). En plus du Diclofénac, d'autres composés médicamenteux appartenant à la même famille des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) et de structure proche, tels que le Naproxène et l'Ibuprofène par exemple, pourraient s'avérer problématiques, de par leurs teneurs élevées relevées en sortie de stations d'épuration (17). La possibilité de détecter ces polluants par familles, afin d'avoir des valeurs de niveaux de pollution globale, mais également de les identifier dans des mélanges, présente désormais un véritable enjeu (62) et les dispositifs de mesures présentés ici pourraient être des outils de suivi performants dans ce contexte (63).

Par ailleurs, nous étudions actuellement l'utilisation de membranes comportant des réseaux de micropores (10), afin d'augmenter la limite de détection, et ainsi atteindre des valeurs

plus conformes aux taux de polluants habituellement rencontrés. L'utilisation de techniques électrochimiques plus sensibles (64), tout comme le développement de dispositifs en série pour le suivi en continu de polluants multiples, sont également à l'étude.

Références

- (1) Wilkinson et al. PNAS 2022, 119 (8), e2113947119.
- (2) L. Salomé. Anses – Les Cahiers de la Recherche No 16 - Santé, Environnement, Travail – Janvier 2021.
- (3) D.W. Kimmel, G. Leblanc, M.E. Meschievitz, D.E. Cliffler, Anal. Chem. 2012, 84, 685–707.
- (4) S-Y. Fan, S. Khuntia, C.H. Ahn, B. Zhang, L-C. Tai, Chemosensors 2022, 10(1), 22 ; <https://doi.org/10.3390/chemosensors10010022>.
- (5) F. Reymond, D. Fermin, H. J. Lee, H. H. Girault, Electrochim. Acta 2000, 45, 2647-2662.
- (6) G. Herzog, Analyst 2015, 140, 3888-3896.
- (7) M. Podrazka, E. Witkowska, T.G. Henares, M. Jonsson-Niedziolka, D.W.M. Arrigan, Anal. Chem. 2020, 92, 15997-16004.
- (8) L. Xie, X. Huang, B. Su, ACS Sens. 2017, 2 (6), 803-809.
- (9) Mastouri, A.; Peulon, S.; Bellakhal, N.; Chaussé, A. Electrochim. Acta 2014, 130, 818-825.
- (10) Mastouri, A.; Peulon, S.; Farcage, D.; Bellakhal, N.; Chaussé, A. Electrochim. Acta 2014, 120, 212-218.
- (11) G. Flesch, Ph. Müller, P. Lloyd, Eur. J. Clin. Pharmacol. 1997, 52, 115-120.
- (12) A. Ofrydopoulou, C. Nannou, E. Evgenidou, A. Christodoulou, D. Lambropoulou, Sci. Total Environ. 2022, 802, 149860.
- (13) F. Waldmeier, Ph. MuÈller, G. Flesch, T. Winkler, H.P. Kriemler, P. BuÈhlmayer, M. DeGasparo, Xenobiotica 1997, 27, 59.
- (14) R. Gurke, M. Robler, C. Marx, S. Diamond, S. Schubert, R. Oertel, J. Fauler, Sci. Total Environ. 2015, 532, 762-770.
- (15) G. Castro, M. Ramil, R. Cela, I. Rodriguez, Sci. Total Environ. 2021, 762, 143173.
- (16) A. Ladhari, G. La Mura, C. Di Marino, G. Di Fabio, A Zarrelli, Sustain. Chem. and Pharm. 2021, 20, 100409.
- (17) Q. Aemig, A. Hélias, D. Patureau, Water Res. 2021, 188, 116524.
- (18) Kasprzyk-Hodern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, Water Res. 2008, 42, 3498-3518.
- (19) Etude INRAE - Syndicat National des Entreprises du Traitement de l'Eau, 2020.
- (20) J. Yan, W. Wang, L. Chen, S. Chen, Colloids Surf., B. 2008, 67, 205-209.
- (21) M.A.A. Ragab, M.A. Korany, S.M. Galal, A.R. Ahmed, Chem. Papers 2019, 73, 1209-1219.
- (22) M.T. Ghahfarrokhi, S. Zeinali, H. Bagheri, J. Chromatogr. A. 2021, 1643, 462081.
- (23) E.M. Meselhy, A.A.A. Kheir, M.M. El Henawee, M.S. Elmasry, Spectrochim. Acta A. 2020, 230, 118083.
- (24) R.E. Green, I. Newton, S. Shultz, A.A. Cunningham, M. Gilbert, D.J. Pain, V. Prakash, J. Appl. Ecol. 2004, 41, 793-800.
- (25) R. N. Carvalho, L. Ceriani, A. Ippolito, T. Lettieri 2015, Report EUR 27142 EN, doi:10.2788/101376.
- (26) AVIS de l'ANSES, Saisine n° 2016-SA-0135, 2019.
- (27) A. Gouzy, INERIS – DRC-11-118962-11075A, 2012.
- (28) L. Hu, J. Zheng, K. Zhao, A. Deng, J. Li, Biosens. Bioelectron. 2018, 101, 260-267.
- (29) M.M. Cid-Cerón, D.S. Guzmán-Hernández, M.T. Ramírez-Silva, A. Galano, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, Electrochim. Acta 2016, 199, 92-98.
- (30) E. Costa-Rama, H.P.A. Nouws, C. Delerue-Matos, M.C. Blanco-Lopez, M.T. Fernandez-Abedul, Anal. Chim. Acta 2019, 1074, 89-97.
- (31) A. Sasal, K. Tyszczyk-Rotko, M. Wójciak, I. Sowa, Materials 2020, 13(3), 781; doi:10.3390/ma13030781.
- (32) S. Motoc, F. Manea, C. Orha, A. Pop, Sensors 2019, 19, 1332; doi:10.3390/s19061332.
- (33) F. Basiri, M. Taei, Microchim. Acta 2017, 184, 155-162.

- (34) S. Motoc, F. Manea, A. Iacob, A. Martinez-Joaristi, J. Gascon, A. Pop, J. Schoonman, *Sensors* 2016, 16, 1719 ; doi:10.3390/s16101719.
- (35) F. Reymond, V. Chopineaux-Courtois, G. Steyaert, G. Bouchard, P-A. Carrupt, B. Testa, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 1999, 462, 235-250.
- (36) Thèse Martha Collins, Université de Lorraine, 2019.
- (37) E.M. Almbrok, N.A. Yusof, J. Abdullah, R.M. Zawawi, *Chemosensors* 2020, 8(1), 11; <https://doi.org/10.3390/chemosensors8010011>.
- (38) S. Peulon, V. Guillou, M. L'Her, *J. Electroanal. Chem.* 2001, 514, 94-102.
- (39) Y. Shao, M.D. Osborne, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 1991, 318, 101-109.
- (40) H. H. Girault, in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 23, ed. A. J. Bard and C. G. Zoski, CRC Press, Boca Raton, 2010, 1–104.
- (41) A. G. Volkov, D. W. Deamer, *Liquid-Liquid Interface: Theory and Method*, CRC Press, Boca Raton FL, 1995.
- (42) G. Luo, S. Malkova, J. Yoon, D. G. Schultz, B. Lin, M. Meron, I. Benjamin, P. Vansek, M. L. Schlossman, *J. Electroanal. Chem* 2006, 593, 142-158.
- (43) J.A. Campbell, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 1989, 266, 465-469.
- (44) S. Wilke, *J. Electroanal. Chem.* 2001, 504, 184-194.
- (45) H. Ohde, A. Uehara, Y. Yoshida, K. Maeda, S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.* 2001, 496, 110.
- (46) G. Taylor, H.H.J. Girault, *J. Electroanal. Chem.* 1986, 208, 179-183.
- (47) Y. Shao, M.V. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 8103-8104.
- (48) L. Poltorak, G. Herzog, A. Walcarius, *Electrochem. Commun.* 2013, 37, 76-79.
- (49) E.A. de Eulade, J. Strutwolf, Y. Liu, K. O'Donnell, D.W.M. Arrigan, *Anal. Chem.* 2016, 88, 2596-2604.
- (50) R. Zazpe, C. Hibert, J. O'Brien, Y.H. Lanyon, D.W.M. Arrigan, *Lab. Chip* 2007, 7, 1732-1737.
- (51) G. Herzog, *Analyst* 2015, 140, 3888-3896.
- (52) P. Borgul, P. Pawlak, K. Rudnicki, K. Sipa, P. Krzyczmonik, A. Trynda, S. Skrzypek, G. Herzog, L. Poltorak *Sens. Actuators, B* 2021, 344, 130286.
- (53) S. Peulon, *Electrochim. Acta* 2009, 54, 1537-1544.
- (54) X. Meng, Z. Liang, B. Li, X. Xu, Q. Li, W. Zhao, S. Xie, Y. Shao, *J. Electroanal. Chem.* 2011, 656, 125–129.
- (55) C.G. Zoski, A.M. Bond, C.L. Colyer, J.C. Myland, K.B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* 1989, 263, 1-21.
- (56) A. Molina, J.M. Olmos, E. Laborda, *Sens. Actuators, B* 2017, 253, 326–334.
- (57) K. Rudkini, L. Poltorak, S. Skrzypek, E.J.R. Sudhölter, *Anal. Chim. Acta* 2019, 1085, 75-84.
- (58) P. Borgul, K. Sobczak, K. Rudnicki, P. Glazer, P. Pawlak, A. Trynda, S. Skrzypek, L. Poltorak, *Electrochim. Acta* 2022, 402, 139553.
- (59) J. Strutwolf, M.D. Scanlon, D.W.M. Arrigan, *Analyst* 2009, 134, 148–158.
- (60) M.D. Scanlon, J. Strutwolf, A. Blake, D. Iacopino, A.J. Quinn, D.W.M. Arrigan, *Anal. Chem.* 2010, 82, 14, 6115-6123.
- (61) J.M. Olmos, C.M. Pereira, *J. Electroanal. Chem.* 2021, 895, 115506.
- (62) Plan National « Micropolluants 2016-2021 pour préserver la qualité des eaux et la biodiversité » Ministère Français de l'environnement, de l'Energie et de la Mer.
- (63) M.D. Scanlon, A. Berduque, J. Strutwolf, D.W.M. Arrigan, *Electrochim. Acta* 2010, 55, 4234–4239.
- (64) G. Herzog, V. Beni, *Anal. Chim. Acta* 2013, 769, 10–21.