



MIACTIS « Microsystèmes intégrés pour l'analyse de composés en traces *in-situ* »

Date démarrage : mai 2014 – Durée : 36 mois

Philippe Behra¹ (coordinateur), Carole Barus², Dancheng Chen Legrand^{2,3}, Brigitte Dubreuil¹,
Katia Fajerweg⁴, Pierre Fau⁴, Véronique Garcon², Myrtil Kahn⁴, Emilie Lebon Tailhades^{3,4}, Georges Merlina⁵

1. LCA (INRA/INP-ENSIACET) 2. LEGOS (CNRS/CNES/IRD/UPS) 3. Fondation STAE 4. LCC (CNRS) 5. Ecolab (CNRS/UPS/INPT)

Détection électrochimique *in situ* des nitrates en milieu marin

- Azote**
- Elément limitant la production primaire biologique dans les écosystèmes marins
 - Grande influence sur les autres cycles biogéochimiques
- Nitrate**
- Traceur océanique avec silicate et phosphate
 - Surveillance des nutriments → évaluation du mélange des masses d'eaux océaniques et détermination de leur origine
 - Concentration des nitrates en milieu marin : entre le nanomolaire et 40 μM
 - Détection électrochimique avec une électrode Au modifiée par des nanoparticules d'Ag (AgNPs) → réactions électrocatalytiques (Fajerweg *et al.*, 2010)

Electrodépôt de nanoparticules

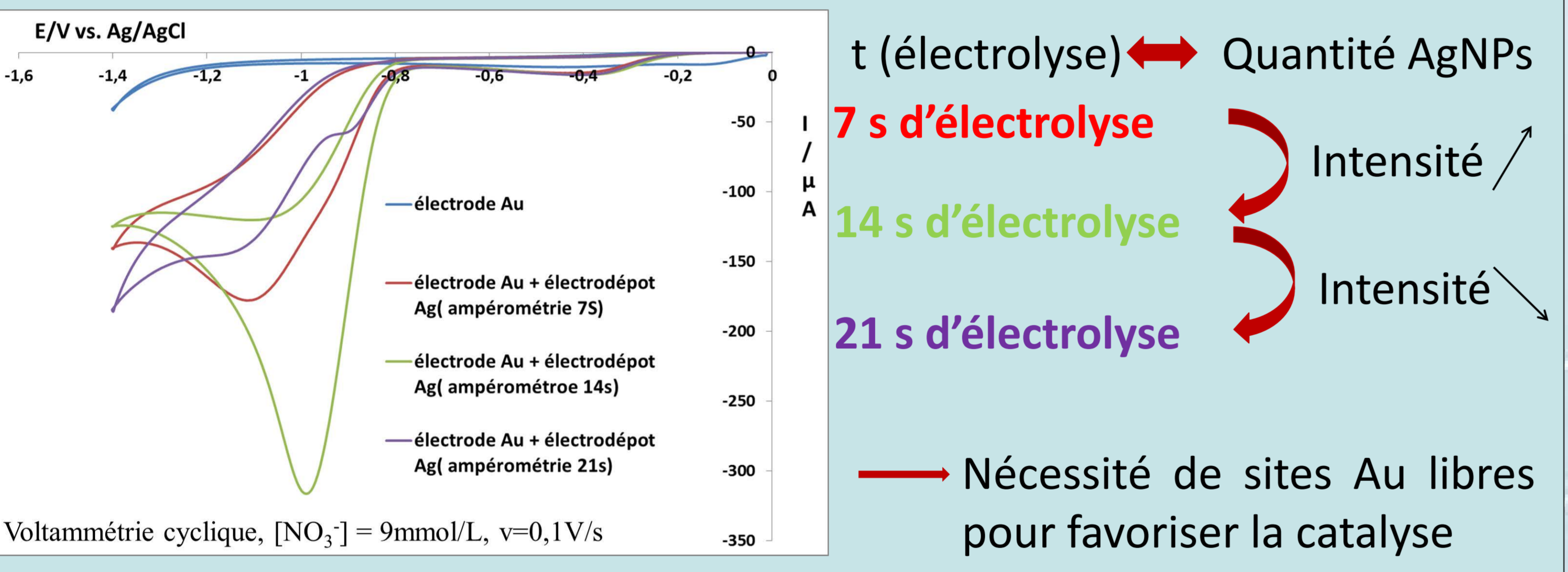
Optimisation des différents paramètres

- Temps d'électrolyse
- Concentrations de AgNO₃

Etude de stabilité des dépôts

- Pourcentage de AgNPs restantes
- Durée de vie

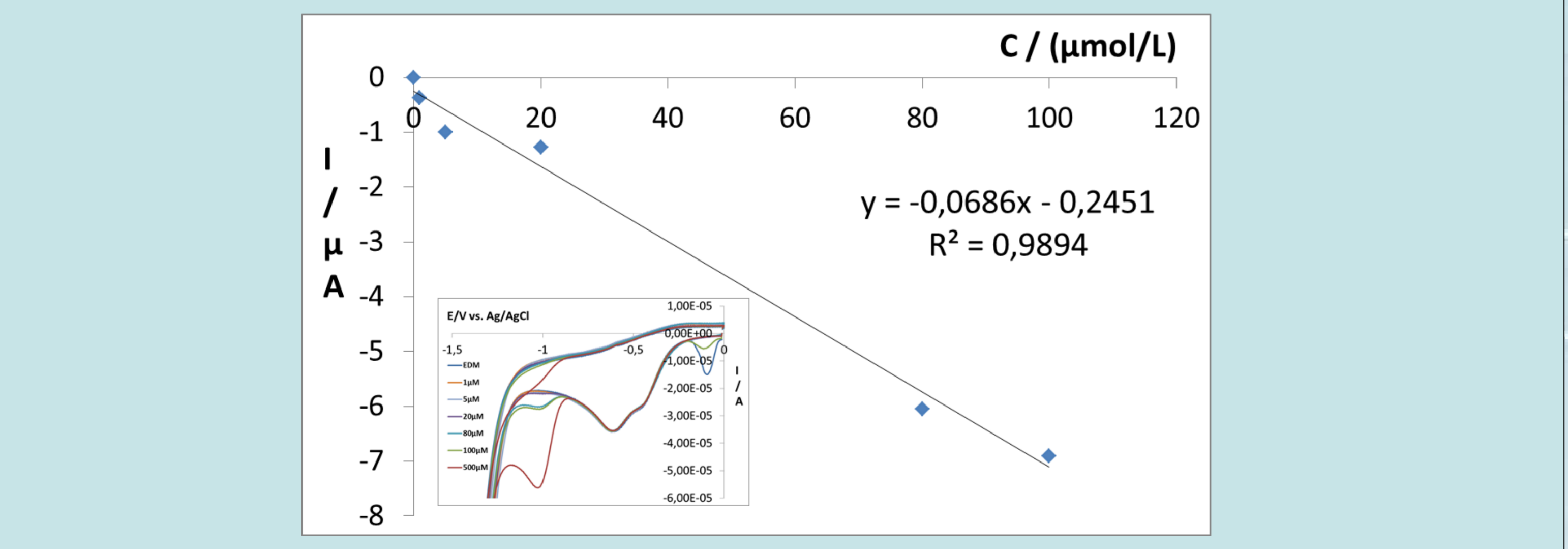
Optimisation temps électrolyse



Etude de stabilité des dépôts

Immersion de l'électrode dans l'eau de mer artificielle (NaCl) ; arrêt de l'expérience après 500 h : 93 % du film de AgNPs restant sur l'électrode

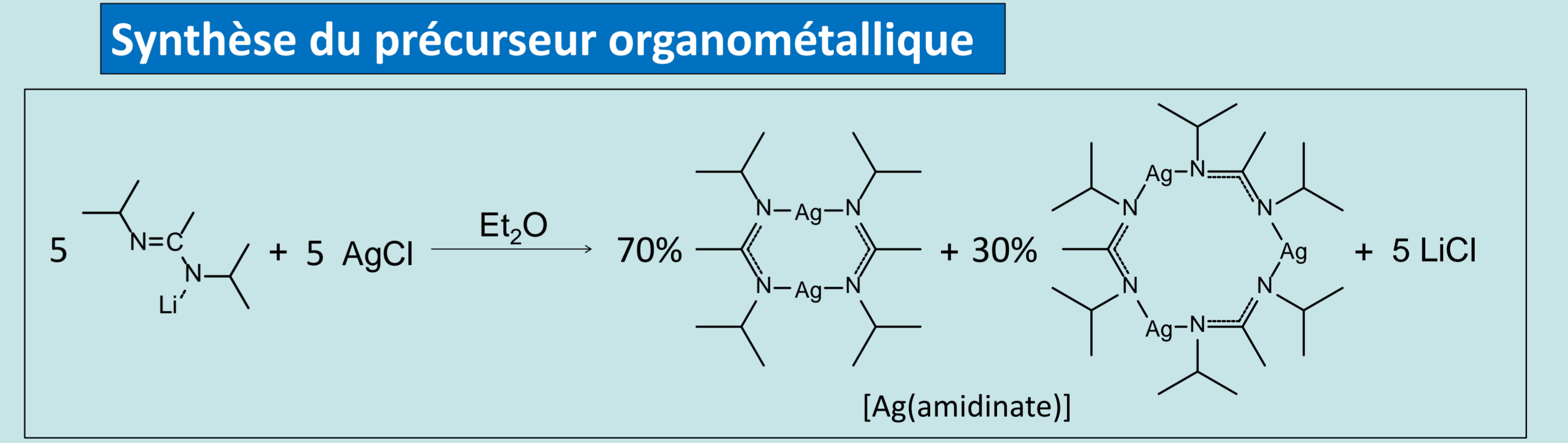
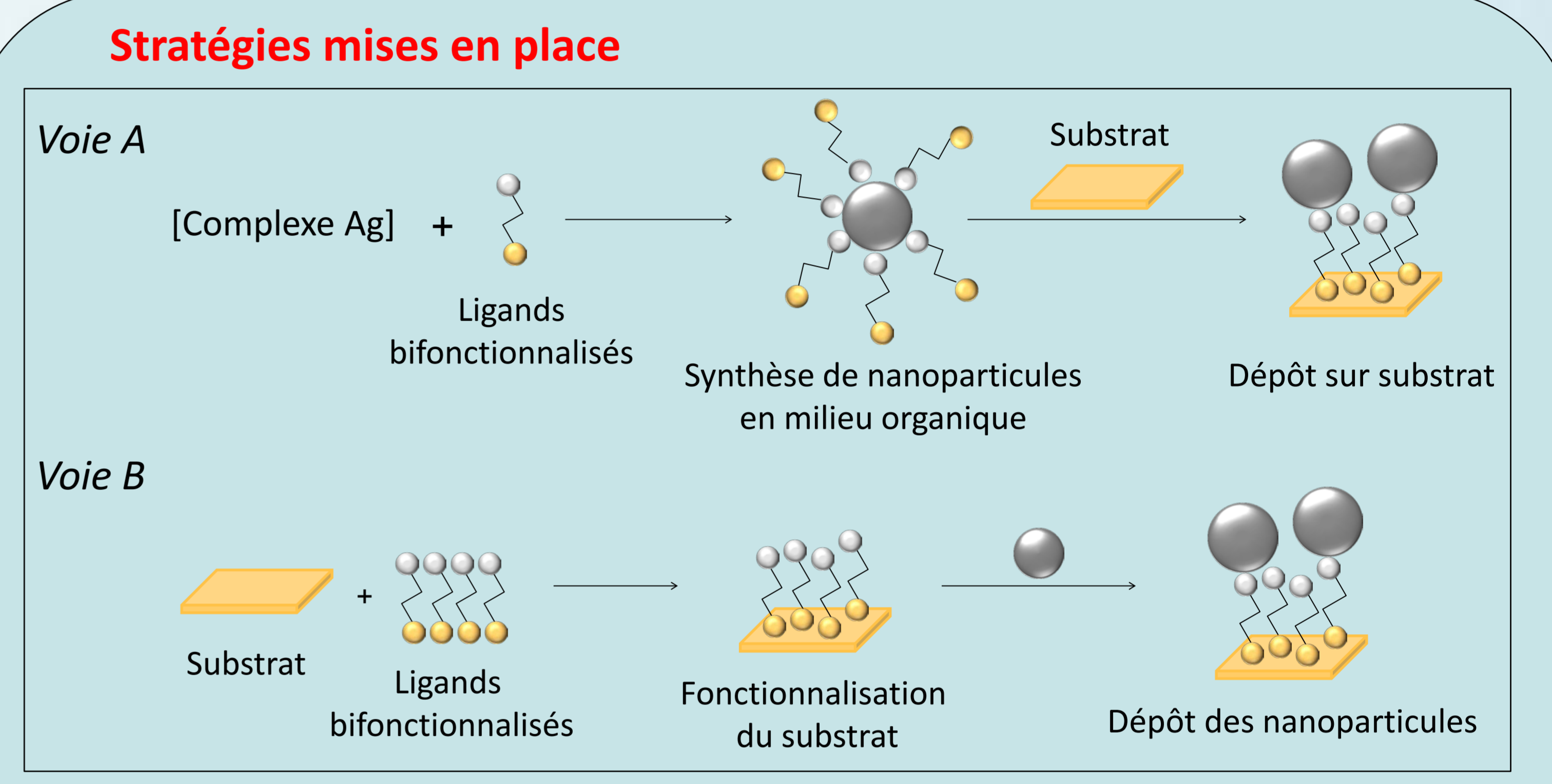
Etalonnage : intensité de pic en fonction de la concentration de nitrate pour une électrode de Au/AgNPs (ampérométrie 7 s)



Conclusion

- Limite de détection (LD) : 1 μM avec une électrode Au Φ = 3 mm
- Durée de vie de AgNPs : 500 h minimum

Synthèse organométallique de nanoparticules



Synthèse de nanoparticules – influence du ligand

Conditions générales : [Ag(amidinate)] / 1 éq. ; 1eq. HDA / toluène / 3 bar H₂ / nuit

Choix du substrat

Proposition de substrat : métallisation d'une plaque conductrice par Au

Exemple de dépôt d'or sur nickel / (1 x 1) cm

Conclusion

- Nécessité d'utiliser un co-ligand à longue chaîne pour stabiliser les nanoparticules
- Obtention de AgNPs de taille, formes, dispersion et chimie de surface contrôlées

- Perspectives**
- Augmentation de la surface électrode d'or pour diminuer la LD
 - Utilisation d'électrode d'or de surfaces contrôlées
 - Caractérisations des Au/AgNPs : MEB, microscopie Raman
 - Fonctionnalisation de la surface d'or
 - Intégration du substrat dans une électrode : réalisation d'une électrode de travail amovible permettant une étude de la surface de l'électrode (relation propriétés - réactivité électrochimique)

Pesticides

- Utilisation des nanoparticules synthétisées pour les nitrates pour la détection d'herbicides (exemples : glyphosate, atrazine, sulfonilurées)
- Détection : couplage microscopie Raman, microbalance, électrochimie - Doctorant début 2015, financement USTH (University of Science and Technology of Hanoi)

Référence : Fajerweg *et al.*, 2010. *Electrochem. Comm.* **12**, 1439-1441

Remerciements : Maurice Comtat (Laboratoire de Génie Chimique – UMR 5503) pour son expertise et ses conseils

