

Le silicium-carbone ; nouveau matériau composite modifié par l'indigo carmine pour la détection électrochimique du mercure en milieu aqueux

Seiny Roger N'DRI^{1,2*}, Mariame COULIBALY¹, N'Guessan Alfred YAO¹, Kadjo Ambroise DIBY², Drissa BAMBA¹ et Guessan Elogne ZORO¹

¹ *Ecole Normale Supérieure d'Abidjan, Département des Sciences et Technologie, Laboratoire des Sciences Physiques Fondamentales et Appliquées, 08 BP 10 Abidjan 08 Abidjan, Côte d'Ivoire*

² *Université Félix Houphouët Boigny de Cocody, UFR-SSMT, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Technologie, 01 BP V 3, Abidjan, Côte d'Ivoire*

* Correspondance, courriel : rogesny@yahoo.fr

Résumé

Dans cette étude est proposé un nouveau capteur électrochimique à mercure en milieu aqueux qui utilise comme électrode le matériau composite silicium-carbone et comme réaction chimique la complexation entre l'indigo carmine et le mercure (II). L'insertion du silicium dopé p dans la matrice carbone graphite génère le groupement silanol simultanément avec le groupement indigoïde en présence d'une solution aqueuse d'indigo carmine à pH = 3. En milieu alcalin pH = 10, seule persiste la complexation avec le groupement indigoïde. La limite de détection obtenue à pH = 10 est 1 de ppb (5nM) dans la plage de concentration de mercure comprise entre 25 nM (5 ppb) et 250 nM (50 ppb).

Mots-clés : *capteur électrochimique, matériau composite, mercure (II), indigo carmine, silanol.*

Abstract

The silicon-carbon; new composite material modified by indigo carmine for the electrochemical detection of mercury in aqueous medium

In this study is proposed a new electrochemical mercury sensor in an aqueous medium that uses the silicon-carbon composite material as the electrode and the complexation between indigo carmine and mercury (II) as a chemical reaction. The insertion of the silicon doped p into the graphite carbon matrix generates the silanol group simultaneously with the indigo group in the presence of an aqueous indigo carmine solution at pH = 3. In an alkaline medium at pH = 10, only the complexation with the indigo group persists. The detection limit obtained at pH = 10 is of 1 ppb (5nM) in the mercury concentration range between 25 nM (5 ppb) and 250 nM (50 ppb).

Keywords : *electrochemical sensor, composite material, mercury (II), indigo carmine, silanol.*

1. Introduction

La contamination par l'élément trace métallique mercure (II) est en forte croissance ces dernières années [1]. L'origine de la présence du mercure est liée principalement à l'activité anthropogénique comme les industries

de production de l'électricité par combustion, de fusion des métaux et d'incinération de matières résiduelles, l'orpaillage artisanal, la déforestation etc. Des objets d'usage courant, comme les tubes fluorescents, les interrupteurs à bascule, les produits des technologies de l'information et des télécommunications, les thermomètres domestiques et les thermostats ainsi que l'amalgame dentaire, contiennent du mercure [1 - 4]. Le mercure libéré dans l'environnement est transporté par les eaux de ruissèlements vers les eaux de surface et les océans [1, 5 - 8]. La forme la plus toxique du mercure est le méthylmercure produit par les bactéries présentes dans les sédiments [5]. Les bactéries servent de nourriture aux planctons [1, 3, 5]. Les planctons sont consommés par les poissons herbivores, proies à leur tour de poissons carnivores (thons, requins, etc.). Ce circuit forme une chaîne de bioconcentration très importante [5]. L'empoisonnement au mercure est appelé hydrargyrisme. Le mercure, une fois dans la circulation sanguine, affecte le cerveau, le système nerveux [5, 9 - 11] et en général les reins [12]. Comme il est soluble dans les graisses, il traverse facilement la barrière placentaire et présente des risques pour le fœtus. De plus, étant excrété dans le lait maternel, il constitue un danger pour les nouveau-nés. La dose létale en médecine du travail est comprise entre 150 mg et 300 mg de mercure ingérée [13]. Les conséquences sanitaires occasionnées par l'intoxication au mercure sont nombreuses, il devient donc urgent de développer des méthodes d'analyse et de détection fiables et rapides, facile à conditionner [14, 15].

Les méthodes classiques [14, 16 - 19] longtemps utilisées sont onéreuses et nécessitent du personnel de qualité [14]. Une alternative nouvelle a fait preuve d'efficacité ces dernières décennies dans la détection des polluants métalliques notamment le mercure. Il s'agit des capteurs électrochimiques [15]. Ces capteurs sont des dispositifs compacts très sensibles et sélectifs qui permettent des mesures in situ de haute qualité et de précision [20]. La plupart de ces capteurs sont réalisés à partir des électrodes de travail modifiées par des groupements sensibles et sélectifs aux cations métalliques [21 - 23]. Ils sont aussi réalisés à partir des matériaux composites modifiés par des groupements à affinité cationique [15, 24 - 27]. Récemment un nouveau capteur à mercure basé sur la complexation entre l'indigo carmine et le mercure sur une électrode à pâte de carbone a été réalisé par [28], la limite de détection du capteur est de 1,5 ppb soit 7,5 nM. Dans la suite de ses recherches, cette équipe a élaboré un matériau composite silicium-carbone qui présente une activité électrochimique en présence d'indigo carmine en voltamétrie cyclique [29]. L'étude en voltamétrie à impulsion différentielle permet de mettre en évidence les groupements qui se forment selon le pH de la solution [29]. Dans ce présent travail le matériau composite silicium-carbone élaboré est appliqué à la détection du mercure en voltamétrie à impulsion différentielle. Les paramètres pH, température et temps de complexation sont étudiés et optimisés.

2. Matériel et méthodes

2-1. Appareillage

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un potentiostat Palm sens (d'Ecochemie Nertherlands) contrôlé par le logiciel pstrace et piloté par ordinateur. La méthode analytique est la voltamétrie à impulsion différentielle. L'électrode à pâte de composite silicium-carbone est utilisée comme électrode de travail (W). L'électrode Ag/AgCl/KCl sat est utilisée comme électrode de référence (R) et le platine comme contre électrode (C). Le pH des solutions d'indigo carmine est mesuré par un pH-mètre Hanna. Les courbes sont tracées avec le logiciel origine pro 8. L'étude de l'influence de température sur la détection de Hg (II) est réalisée à l'aide d'un thermostat contenant de l'eau préalablement chauffée qu'on laisse refroidir progressivement. L'ensemble cellule-électrode est solidaire du thermostat grâce à de la pâte à modeler. La cellule est thermiquement isolée par le polystyrène. La température de 5°C est obtenue avec la cellule plongée dans un bain de glace.

2-2. Préparation de l'électrode à pâte de composite silicium - carbone

L'électrode à pâte de composite silicium-carbone est obtenue en mélangeant le carbone graphite et le silicium pulvérisé ($\Phi = 0,22 \mu\text{m}$) à la proportion de 10 % de la masse de carbone. A ce mélange est ajoutée l'huile de paraffine (0,3 mL par gramme de carbone). Le mélange est pilé dans un mortier en porcelaine pour rendre la pâte homogène. La pâte homogène est mixée dans le corps de l'électrode cylindrique par contrainte mécanique et régulier sur du papier propre et lisse. L'électrode de travail est régénérée après chaque mesure.

2-3. Réactif et matériaux

Tous les produits chimiques utilisés sont de pureté analytique. La poudre de graphite ($\Phi = 0,22 \mu\text{m}$) est de SIGMA-ALDRICH et la poudre de silicium obtenue à partir du silicium polycristallin dopé p de PHOTOWATT SA. L'indigo carmine est de Aldrich Company. L'huile de paraffine est de la firme DP-PHARMA. La solution de soude (NaOH), d'acide chlorhydrique (HCl) et le sulfate de fer (II) heptahydraté sont de Sharlau. Le sulfate de cuivre pentahydraté et le mercure (II) sont de MERCK. Le Sulfate de zinc de Chimie-plus, le nitrate de plomb de PROLABO. Toutes les pesées sont réalisées avec une balance Sartorius. Les solutions sont préparées avec de l'eau distillée. Le carbonate est la solution tampon utilisée.

2-4. Détection du mercure

La détection du mercure est observée lorsque le pic de courant en absence de mercure diminue après l'ajout du mercure pour un temps de complexation fixé. Cette diminution est induite par la formation d'un complexe inactif (Hg-IC) qui bloque les sites sélectifs de l'indigo carmine (IC). La formation du complexe est évaluée à travers le pourcentage de réduction du courant d'oxydation de l'indigo carmine en voltamétrie à impulsion différentielle. Le pourcentage de réduction (% I) du pic de courant est calculé à l'aide de la **Formule (1)**.

$$\% I = \frac{I_1 - I_2}{I_1} \times 100 \quad (1)$$

I₁ étant l'intensité du pic de courant avant l'ajout du mercure et I₂ l'intensité du courant après l'ajout du mercure pour un temps d'incubation de 10 min.

3. Résultats et discussion

L'activité électrochimique des électrodes à pâte de silicium et du composite silicium-carbone en contact avec l'indigo carmine a été déjà étudiée en voltamétrie cyclique [29]. D'après cette étude l'électrode à pâte de silicium n'a pas d'activité électrochimique en contact avec l'indigo carmine à cause du caractère bloquant du silicium dans l'obscurité. L'étude a montré par ailleurs que l'électrode de composite silicium-carbone présente une activité électrochimique importante en contact avec l'indigo carmine. En milieu acide à pH = 3, il y a apparition à la surface de l'électrode hybride de deux groupements, le groupement silanol et le groupement indigoïde. En milieu basique à pH = 10, seul le groupement indigoïde apparaît. La présence de deux groupements en milieu acide rend la maîtrise des phénomènes à l'interface difficile. Le pH basique devient de ce fait le pH favorable à la conception du capteur électrochimique à mercure avec l'électrode composite silicium-carbone [29]. L'électrode hybride est donc étudiée par la méthode de la voltamétrie à impulsion différentielle en vue d'avoir des informations sur sa stabilité avec l'évolution du pH et de la température. Cette électrode est par la suite appliquée à la détection du mercure. Le capteur élaboré est enfin testé dans trois matrices réelles en vue d'étudier une probable interférence avec d'autres ions.

3-1. Influence du pH et de la température sur le potentiel de pic d'oxydation

3-1-1. Influence du pH

L'étude de l'effet du pH sur l'électrode hybride est investiguée par la méthode de la voltamétrie à impulsion différentielle. Le résultat de cette étude est présenté sur la **Figure 1**. La **Figure 1** montre l'évolution du potentiel de pic (E) lorsque le pH augmente. La courbe montre une décroissance linéaire du potentiel de pic lorsque le pH augmente. Le pH influence notablement le potentiel de pic redox.

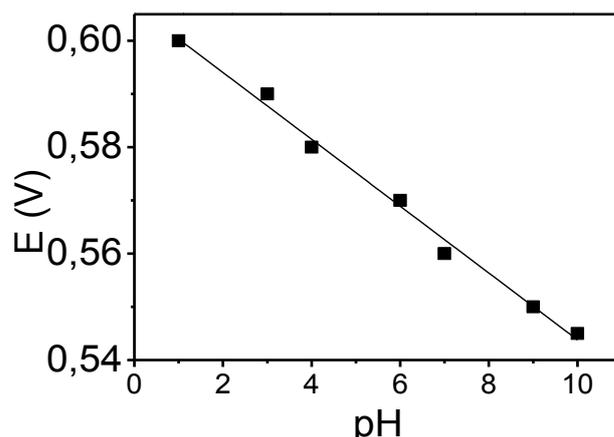


Figure 1 : Influence du pH sur le potentiel de pic du couple redox dehydroindigo carmine / indigo carmine

Cette variation linéaire de E en fonction du pH traduit la stabilité du matériau d'électrode sur laquelle est formée une fine couche de polymère relativement stable.

3-1-2. Influence de la température

L'influence de la température sur le potentiel de pic est aussi investiguée par la méthode de la voltamétrie à impulsion différentielle. Le résultat de cette étude est présenté sur la **Figure 2**.

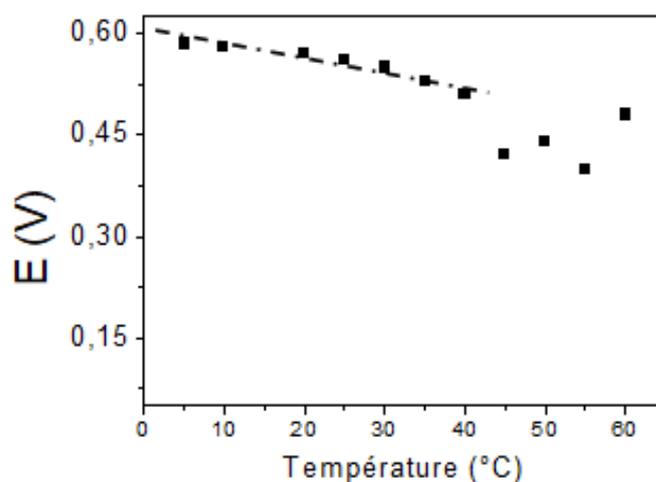


Figure 2 : Influence de la température sur le potentiel de pic du couple Dehydroindigo carmine / Indigo Carmine

Cette courbe présente deux parties :

- une partie linéaire où les potentiels de pic décroissent linéairement,
- une partie où les potentiels de pic se dispersent.

La décroissance linéaire du potentiel de pic a lieu entre 5°C et 40°C , cette décroissance traduit la stabilité de l'électrode composite silicium-carbone à cet intervalle de température. Après 40°C , les valeurs de potentiels de pic de courant se dispersent. La température influence le potentiel redox donc la réaction d'oxydoréduction [30]. Au-delà de 40°C le matériau composite devient instable. L'électrode ainsi élaborée est appliquée à la détection du mercure à $\text{pH} = 3$ et à $\text{pH} = 10$.

3-2. Application de l'électrode à la détection du mercure à $\text{pH} = 3$ et à $\text{pH} = 10$

L'ajout du mercure (II) de concentration 100 ppb au milieu réactionnel entraîne une diminution des courants aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin. Pour ce qui est du groupement indigoïde, notre résultat obtenu en électroanalyse confirme les travaux déjà réalisés en spectrophotométrie par [31] qui montrent que l'indigo carmine forme un complexe avec le mercure. Nous mettons ici pour notre part dans cette étude la complexation du mercure par le silanol formé en présence du silicium. La diminution du courant du groupement silanol concurremment avec celui de l'indigo carmine en présence du mercure est la preuve que ce groupement forme aussi un complexe électroinactif avec le mercure. La composition de la pâte influence l'activité de l'électrode. Ces complexes formés passivent la surface de l'électrode. Ces observations sont traduites par les voltammogrammes à impulsion différentielle de la **Figure 3**.

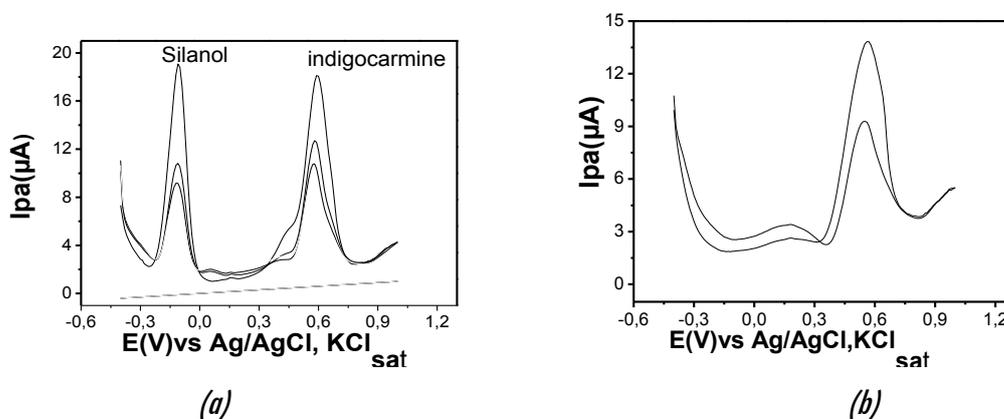


Figure 3 : Réaction des groupements silanol et indigoïde : (a) en milieu acide à $\text{pH} = 3$, (b) milieu basique $\text{pH} = 10$. Indigo carmine 1 mM, Vitesse de balayage 30 mV / s ; temps de conditionnement 10 min

3-3. Comparaison de la sélectivité des groupements indigoïde et silanol

L'activité des deux groupements silanol et indigo carmine est comparé à travers une étude du pourcentage de réduction de pic de courant en milieu acide à $\text{pH} = 3$ en fonction du temps de complexation qui varie de 5 min à 80 min (**Figure 4**). Les courbes croissent rapidement de 0 à 20 min où elles commencent à se stabiliser vers un palier à 60 % pour l'indigo carmine et 75 % pour le silanol. Ainsi donc après 20 min tous les sites actifs accessibles de l'indigo carmine ou du silanol adsorbé à la surface de l'électrode sont presque tous complexés. Les autres restants actifs du fait de l'encombrement sphérique (40 % et 25 % du pic de courant). En milieu acide, la courbe du pourcentage de réduction de pic de courant du silanol est au-dessus de celle de l'indigo carmine (**Figure 4**). Le silanol reste donc plus actif vis-à-vis de la complexation du mercure que l'indigo carmine.

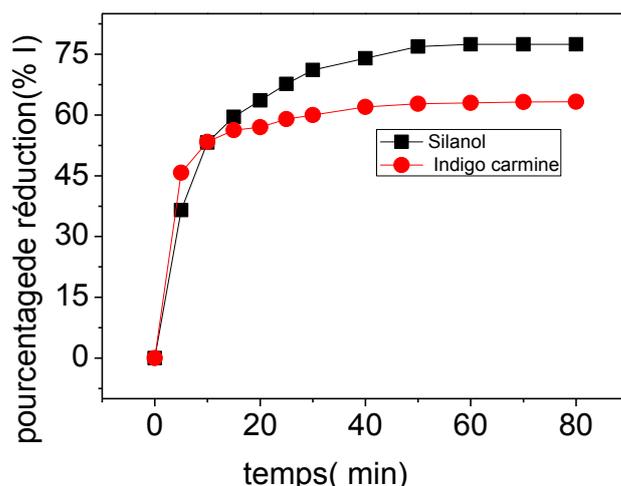


Figure 4 : Pourcentage de réduction des groupements indigoïdes (●) et silanol (■) en présence du mercure de concentration 100 ppb en milieu acide pH = 3, temps de conditionnement 10 min [28]

3-4. Complexes du mercure formés en milieu acide et en milieu alcalin

Le complexe prépondérant du mercure obtenu avec l'indigo carmine est Hg-IC [28]. En milieu aqueux suivant la nature du pH, l'ion mercure (II) forme des complexes avec certains ions en présence. Walcarius et coll. les ont nommés complexes hydroxylés du mercure [15]. En milieu acide, les complexes qui sont formés par le mercure avec les ions en solution sont $\text{Hg}(\text{OH})^+$, HgOHCl , HgCl_3^- ou HgCl_4^{2-} . En milieu basique par contre, il se forme le complexe $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Pour ce qui concerne le silanol, selon [32] l'ion Hg^{2+} ne se fixe pas sur les groupements silanol de surface. La formation de complexe entre le silanol et le mercure(II) donne les produits suivants : $\equiv\text{Si-O-Hg-OH}$ (pour l'adsorption de $\text{Hg}(\text{OH})_2$, et $\equiv\text{Si-O-Hg}^+$ (pour l'adsorption de HgOH^+). Ces complexes hydroxylés interfèrent donc avec ceux de l'indigo carmine [28, 31] et du silanol [32]. Le **Tableau 1** présente l'influence du pH sur le pourcentage de réduction du pic de courant. Les valeurs du tableau indiquent une importante réduction du pic de courant à pH = 4 et pH = 10 et un faible pourcentage de réduction de pic de courant pour un pH compris entre 6 et 10. Le fort pourcentage de réduction du pic à pH = 4 est lié à la formation des nombreux complexes hydroxylés du mercure (HgOH^+ , $\text{Hg}(\text{OH})_2$, HgOHCl) [15] simultanément à celui de l'indigo carmine [28] et du silanol [32]. En milieu basique en plus de ceux issus de l'indigo carmine, un seul complexe hydroxylé $\text{Hg}(\text{OH})_2$ [15] influence le pic de courant.

Tableau 1 : Influence du pH sur la complexation

pH	% de réduction du pic
4	57,73
6	44,68
7	36,62
9	33,88
10	50,56

Cette influence comparée aux complexes formés avec l'indigo carmine sera négligée vue son faible pourcentage de réduction de pic. Le pH d'étude est donc choisi égal à 10 pour garantir une faible interférence des autres ions. En tenant compte des résultats précédents, le capteur élaboré a ses meilleures performances

vis-à-vis de la complexation du mercure en milieu alcalin. C'est pourquoi dans la suite, nous statuerons sur les paramètres qui influencent les performances du capteur placé seulement en milieu alcalin, pH = 10.

3-5. Évolution du pic de courant de l'électrode hybride (EPC-Si) en fonction du temps d'analyse en milieu alcalin

Lorsqu'on ajoute le mercure (II) de concentration 100 ppb au milieu réactionnel et qu'on fait varier le temps, les résultats obtenus sont représentés à la **Figure 5**.

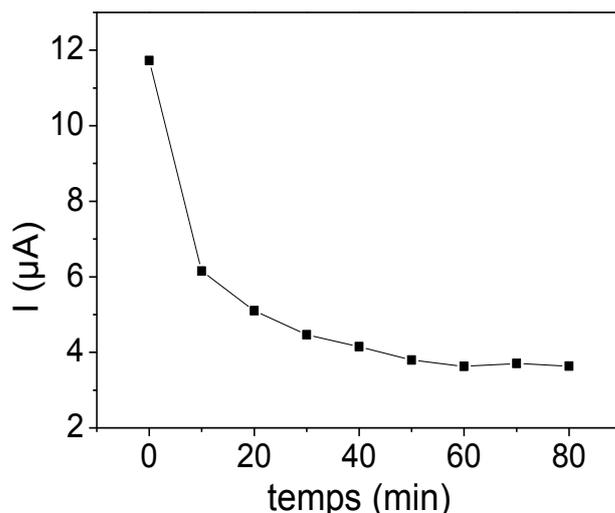


Figure 5 : Évolution du pic de courant anodique sur électrode hybride EPC-Si (■) en fonction du temps de conditionnement

L'on observe une dépendance non linéaire entre le courant anodique et le temps [28]. L'ajout des ions mercure (II) entraîne une diminution du pic de courant entre 0 et 60 min, puis une stabilisation à partir de 60 min. Cette diminution du courant de pic est due à la formation du complexe Hg-IC électroinactif qui bloque les sites sélectifs de l'indigo carmine adsorbé à la surface de l'électrode hybride comme obtenu avec l'électrode à pâte de carbone [29]. Chaque fois qu'un complexe Hg-IC se forme, le courant diminue. La stabilisation du courant à une valeur limite indique que tous les sites de complexation de l'indigo carmine sont occupés chacun par un ion Hg(II). Il y a un encombrement de la surface active de l'électrode en complexe Hg-IC conduisant à une saturation du courant d'oxydation.

3-6. Influence de la température sur la réaction de complexation

L'influence de la température sur le pourcentage de réduction du pic est étudiée avec l'électrode hybride entre 5°C et 60°C. Le résultat est présenté sur la **Figure 6**. Cette courbe présente une partie linéaire entre 5°C et 30°C puis une dispersion des mesures au-delà de 30°C, synonyme de l'instabilité du matériau à ces températures. C'est le siège de transfert électronique multiple et aléatoire. La température augmente le désordre dans l'électrode hybride. L'attelage organo-minéral sous l'effet de la température est instable pour préconcentrer sélectivement le mercure.

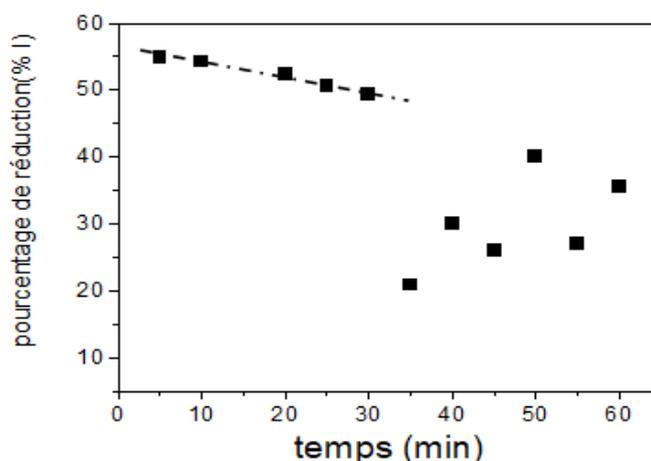


Figure 6 : Effet de la température sur le pourcentage de réduction, EPC-Si(■) temps de réaction 15 min

3-7. Interférence

La détection de certains métaux lourds comme le cuivre (II), le plomb (II), le zinc (II) et le fer (II) est réalisée avec l'électrode hybride silicium-carbone en vue d'étudier leur probable interférence avec la formation du complexe Hg-IC. Le pourcentage de réduction du pic d'oxydation de l'indigo carmine suite à l'ajout d'une concentration de 100 ppb en divers élément trace à pH = 10 est contenu dans le **Tableau 2**. Les résultats du **Tableau 2** représentent la moyenne pondérée d'au moins six mesures.

Tableau 2 : Pourcentage de réduction du pic d'oxydation de l'indigo carmine de concentration 1 mM sur l'électrode hybride silicium-carbone EPC-Si

Ions 100 ppb	% de réduction d'IC
Hg ²⁺	50,87
Zn ²⁺	48,5
Cu ²⁺	59,7
Pb ²⁺	37,44
Fe ²⁺	40,53

L'étude montre que l'électrode hybride silicium-carbone modifiée par l'indigo carmine est sélective face aux cations mercure (II), cuivre (II) et zinc (II) [33]. En milieu alcalin, ces complexes sont en compétition avec la formation du complexe Hg(OH)₂ comme le suggère [15]. Les proches valeurs du pourcentage de réduction du pic d'oxydation de l'indigo carmine avec les ions cuivre (II), zinc (II) et mercure (II) traduisent le fait que les complexes formés par ces ions avec l'indigo carmine peuvent interférer avec la formation du complexe Hg-IC en milieu naturel où les concentrations en ion cuivre (II) et zinc (II) sont largement supérieures à celle du mercure (II). Il est donc nécessaire d'ajouter au milieu réactionnel un agent masquant [28]. Pour connaître la sensibilité de la méthode, la courbe de calibration s'avère indispensable.

3-8. Courbe de calibration

La **Figure 7** donne la courbe de calibration obtenue avec l'électrode hybride silicium-carbone. La fonction est linéaire entre 25 nM (5 ppb) et 250 nM (50 ppb), avec un coefficient de corrélation est de $r^2 = 0,998$. La limite de détection obtenue, déterminée comme selon [28, 34] est estimée à 5 nM (soit 1 ppb). Elle est égale à la

concentration de mercure autorisé en eau de boisson par [35]. Au-delà de 50 ppb un plateau est observé. Cette observation indique que l'excès de mercure (II) présent dans la solution n'est plus complexé pour former le complexe Hg-IC.

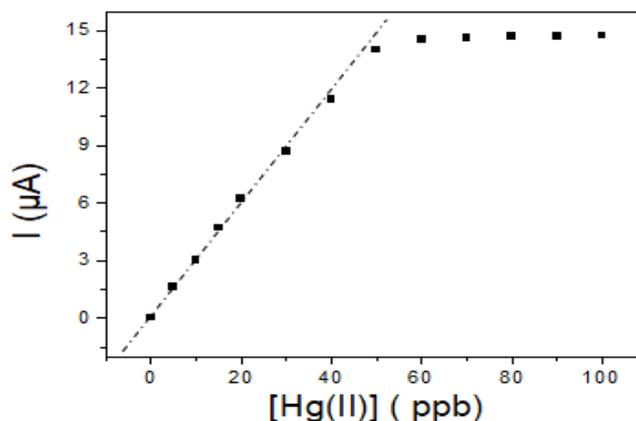


Figure 7 : Évolution du pic d'oxydation suite à l'ajout successif de diverses concentrations de mercure temps de conditionnement 10 min ; Epulse = 100 mV, temps de pulsation = 0,07s, vitesse de balayage 30m V / s, EPC-Si (■)

La technique élaborée peut être utilisée pour le contrôle régulier de la potabilité de l'eau vis à vis du mercure. La droite de calibration a pour **Équation (2)**:

$$y = 0,2786 x + 0,2798 \tag{2}$$

La technique élaborée est testée dans trois matrices.

3-9. Application analytique

Les matrices réelles étudiées sont l'eau courante de robinet, l'eau d'un puits du village d'Azito (village de la commune de Yopuogon au sud d'Abidjan) [28] et le jus d'orange industriel. Deux tests sont réalisés. Dans le premier test, les matrices ne sont pas préalablement traitées avant d'êtreensemencées par le mercure. Dans le second test, l'eau de puits et le jus d'orange sont préalablement traités avant la contamination par le mercure. La méthode d'étalon multiple [28] permet de déterminer la teneur en mercure dans les matrices réelles. Il s'agit de comparer les concentrations de mercure récupérées par le capteur à celle ajoutées à la matrice réelle. La concentration en mercure (II) est fixée à 30 ppb (valeur appartenant à la courbe de calibration). Le **Tableau 3** présente les résultats de la détection du mercure (II) dans l'eau robinet.

Tableau 3 : Détection du mercure dans l'eau de robinet avec l'électrode hybride EPC-Si

Echantillon	Mercure (II) ajouté	Mercure (II) trouvé	% de recouvrement
1	10	9,47	94,70
2	25	24,68	98,70
3	30	30,27	100,90

Le taux de récupération du mercure (II) dans l'eau de robinet est supérieur à 94 %. La sélectivité du capteur est acceptable. Le **Tableau 4** présente la moyenne pondérée obtenue de six mesures successives pour les matrices jus d'orange et eau de puits non traitées.

Tableau 4 : Détection de mercure (II) dans différentes matrices non traitées pour l'électrode EPC-Si

Matrices	[Hg ²⁺] ajouté (ppb)	[Hg ²⁺] trouvé (ppb)	% de recouvrement
Eau de puits	30	16,59	55,30
Jus d'orange	30	14,472	48,24

Les résultats du **Tableau 4** montrent que la méthode d'étalon multiple permet une faible récupération du mercure (II) ensemencé dans les matrices non traitées. Après la filtration, les échantillons d'eau de puits et de jus d'orange sont acidifiés à un pH de 2,0 et dilués avec un tampon pour ajuster le pH à 10 avant l'analyse. Les résultats du taux de récupération sont contenus dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Détection du mercure (II) dans différentes matrices traitées pour l'électrode EPC-Si

Matrices	[Hg ²⁺] ajouté (ppb)	[Hg ²⁺] trouvé (ppb)	% de recouvrement
Eau de puits	30	26,82	89,4
Jus d'orange	30	24,378	81,26

Les résultats montrent un taux de récupération de mercure (II) inférieure à 90 % malgré le traitement apporté aux matrices. Le mercure (II) semble indisponible ou que les sites de complexation sont déjà occupés par des composés dissouts dans les matrices réelles. La sélectivité de l'électrode hybride modifiée par l'indigo carmine augmente avec le traitement apporté aux matrices. Cette sélectivité n'est cependant pas suffisante. L'électrode hybride peut être utilisée pour les contrôles de routine de détermination du mercure (II). Dans tous les cas, pour la complexation du mercure (II), l'électrode à pâte de composite silicium-carbone ou électrode hybride (EPC-Si) est sélective et sensible.

4. Conclusion

L'incorporation du silicium semi-conducteur dopé p a donné un nouveau type d'électrode organo-minéral. Le matériau élaboré modifié par l'indigo carmine et le silanol complexe les ions mercure (II) en milieu aqueux. Il permet de réduire la limite de détection à 5 nM, quantité de mercure tolérée en eau de boisson. Il peut donc être utilisé pour contrôler la potabilité de l'eau de robinet. En milieu réel, sa précision reste encore insuffisante. Le capteur de mercure (II) mis au point, par son originalité avec l'incorporation du silicium dopé p, peut être utilisé pour la détection de routine du mercure (II) dans les matrices réelles.

Références

- [1] - A. GENDRON et S. BURELLE, "État de situation des rejets anthropiques de mercure dans l'environnement au Québec", *ing.M.Sc. Service des matières résiduelles*, Québec, (2007) 41 p.
- [2] - J. J. RYTUBA, "Geogenic and mining sources of mercury to the environment." *Mercury : Sources, Measurements, Cycles, and Effects*, Vol. 34, (2005) 21 - 41
- [3] - F. TREMBLAY, "Mercure dans les poissons mâles et femelles du Nord du Québec chez trois espèces de poisson", Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Québec, (2012) 99 p.
- [4] - M. B. PARSONS, B. MICHAEL and J. B. PERCIVAL, "A brief history of mercury and its environmental impact." *Mercury : sources, measurements, cycles, and effects*, Vol. 34, (2005) 1 - 20

- [5] - A. PICOT and N. PROUST, "Le mercure et ses composés : De la spéciation à la toxicité." *L'Actualité chimique*, N°4 (1998) 16 - 24
- [6] - G. MIQUEL, « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », rapport n° 2979, Assemblée nationale (France), rapport n° 261 du Sénat (France), 5et 6 Avril 2001
- [7] - M. K. KOFFI, Y. A. ASSI et J. S. SAKI, "Evaluation de l'exposition de la population aux métaux traces (cadmium, mercure, plomb) à travers la consommation des viandes et abats de bœuf et de porc importés." *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, Vol. 8, N°4 (2014) 1594 - 1603
- [8] - S. MAAS, E. LUCOT, F. GIMBERT, N. CRINI et P. M. BADOT, "Tracer les métaux dans le lait de vache cru et évaluer le transfert au Comté." *Chimie alimentaire*, Vol. 129, N°1 (2011) 7 - 12
- [9] - T. SYVERSEN and K. PARVINDER, "The toxicology of mercury and its compounds." *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, Vol. 26, N°4 (2012) 215 - 226
- [10] - F. ALBY-LAURENT, N. HONORE-GOLDMAN, A. CAVAU, N. BELLON, S. ALLALI et V. ABADIE, "Intoxication accidentelle au mercure chez l'enfant.", *Archives de Pédiatrie*, Vol. 23, N°11 (2016) 1161 - 1164
- [11] - M. GROSMAN and A. PICOT, "Facteurs environnementaux impliqués dans la maladie d'Alzheimer. Le mercure dentaire, probable déterminant majeur.", *Médecine & Longévité*, Vol. 1, N°1 (2009) 12 - 21
- [12] - R. MANGUM, S. KUMAR, G. BURNS, M. J. CASAVANT, S. ARDOIN and P. JENSEN, "Mercury Poisoning as a Kawasaki Mimic : Case Report and Review of Literature.", *Annals of Paediatric Rheumatology*, Vol. 4, N°3 (2015) 57 - 62
- [13] - L. F. LONDOÑO-FRANCO, P. T. LONDOÑO-MUÑOZ and F. G. MUÑOZ-GARCÍA, "RISK of heavy metals in human and animal health.", *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, Vol. 14, N°2 (2016) 145 - 153
- [14] - I. ADRAOUI and A. AMINE, "Détermination des métaux lourds par voie électrochimique.", *Les Technologies de Laboratoire*, Vol. 2, N° 4 (2007) 16
- [15] - A. WALCARIUS, M. ETIENNE, S. SAYEN et B. LEBEAU, "Grafted silicas in electroanalysis: amorphous versus ordered mesoporous materials.", *Electroanalysis*, Vol. 15, N° 5-6 (2003) 414 - 421
- [16] - M. C. BRUZZONITI, R. M DE CARLO et C. SARZANINI, "Le rôle stimulant de la chromatographie dans les problèmes environnementaux.", *Chromatographia*, Vol. 73, N°1 (2011) 15 - 28
- [17] - R. ZHANG et W. CHEN, "Points quantiques de carbone dopé à l'azote : synthèse facile et application comme sonde fluorescente" éteinte "pour la détection des ions Hg²⁺", *Biocapteurs et bioélectronique*, Vol. 55, (2014) 83 - 90
- [18] - I. L. S. ALMEIDA, M. D. R. OLIVEIRA, J. B. B. SILVA and N. M. M. COELHO, "Suitable extraction of soils and sediments for mercury species and determination combined with the cold vapor generation atomic absorption spectrometry technique.", *Microchemical Journal*, Vol. 124, (2016) 326 - 330
- [19] - S. ZHANG, H. LUO, Y. ZHANG, X. LI, J. LIU, Q. XU and Z. WANG, "In situ rapid magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC-ICP-MS for mercury speciation in environmental water.", *Microchemical Journal*, Vol. 126, (2016) 25 - 31
- [20] - C. GAO and X. J. HUANG, "Voltammetric determination of mercury (II)." *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 51, (2013) 1 - 12
- [21] - Y. ZHANG, G. M. ZENG, L. TANG, J. CHEN, Y. ZHU, X. X. HE and Y. HE, "Electrochemical sensor based on electrodeposited graphene-Au modified electrode and nanoAu carrier amplified signal strategy for attomolar mercury detection." *Analytical chemistry*, Vol. 87, N°2 (2015) 989 - 996
- [22] - M. COULIBALY, M. EL RHAZI and I. ADRAOUI, "Determination of traces of copper by anodic stripping voltammetry at a rotating carbon paste disk electrode modified with poly (1, 8-diaminonaphthalene)." *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 64, N°6 (2009) 632 - 636

- [23] - L. ZHOU, W. XIONG and S. LIU, "Preparation of a gold electrode modified with Au-TiO₂ nanoparticles as an electrochemical sensor for the detection of mercury (II) ions." *Journal of materials science*, Vol. 50, N° 2 (2015) 769 - 776
- [24] - I. ŠVANCARA, K. VYTRÁS, K. KALCHER, A. WALCARIUS and J. WANG, "Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes : A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis." *Electroanalysis*, Vol. 21, N°1 (2009) 7 - 28
- [25] - S. GOUBERT-RENAUDIN, R. SCHNEIDER, A. WALCARIUS," Synthesis of new dithiocarbamate based organosilanes for grafting on silica", *Tetrahedron Letters*, Vol. 48, N°12 (2007) 2113 - 2116
- [26] - M. TAHAR, 'Développement de matériaux d'électrodes composites par incorporation de particules métalliques dans des films de polymères complexants, application en électroanalyse', Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif -1 UFAS-Algérie, (2013) 131 p.
- [27] - W. YANTASEE, Y. LIN, X. LI, G. E. FRYXELL, T. S. ZEMANIAN & V. V. VISWANATHAN, "Nanoengineered electrochemical sensor based on mesoporous silica thin-film functionalized with thiol-terminated monolayer". *Analyst*, Vol. 128, N°7 (2003) 899 - 904
- [28] - R. S. N'DRI, M. COULIBALY, A. N. YAO, D. BAMBA, E. G. ZORO, "An Electrochemical Method for the Determination of Trace Mercury (II) by Formation of Complexes With Indigo Carmine Food Dye and Its Analytical Application", *Int. J. Electrochem. Sci*, Vol. 11, N°6 (2016) 5342 - 5350
- [29] - N. S. ROGER, C. MARIAME, Y. N. ALFRED," Voltametric Characterization of Composite Silicon- Carbon Electrode in Presence of Indigo Carmine", *IJSR*, Vol. 5, N°5 (2016) 1934 - 1939
- [30] - H. LE CHATELIER," Le principe du travail maximum et les lois des équilibres" *CR*, Vol. 104, (1887) 348 - 356
- [31] - H. TAVALLALI, E. SHAABANPUR & P. VAHDATI, "A highly selective optode for determination of Hg (II) by a modified immobilization of indigo carmine on a triacetylcellulose membrane". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 89, (2012) 216 - 221
- [32] - A. WALCARIUS, J. DEVOY, J. BESSIERE, "Electrochemical recognition of selective mercury adsorption on minerals", *Environ. Sci. Technol*, Vol. 33, N°23 (1999) 4278 - 4284
- [33] - T. B. ZANONI, A. A. CARDOSO, M. V. B. ZANONI, A. A. P. FERREIRA, "Exploratory study on sequestration of some Brazilian", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 46, N°4 (2010) 723 - 730
- [34] - M. COULIBALY, L. M. MURESAN, "detection of cu (II) using its reaction with indigo carmine and differential pulse voltammetry" *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Chimia*, Vol. 57, N°3 (2012)
- [35] - World Health Organization, "Mercury in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality", *WHO/SDE/WSH/05.08/10*, (2005) 18 p.