

## Estimation d'incertitude par méthode Monte-Carlo : application à la détermination de la fraction massique de plutonium par coulométrie de haute exactitude.

Sébastien Picart,<sup>a</sup> Marielle Crozet,<sup>a</sup> Giacomo Canciani<sup>a</sup> and Cédric Rivier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CEA, DES, ISEC, DMRC, CETAMA, Univ. Montpellier, Marcoule, France  
Email / Courriel de l'auteur présentant: [sebastien.picart@cea.fr](mailto:sebastien.picart@cea.fr)

La Commission d'ETAbblissement des Méthodes d'Analyse (CETAMA) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) est producteur de matériaux de référence certifiés (MRC) à base d'actinides (uranium (U), neptunium (Np), plutonium (Pu), américium (Am)) pour les besoins des laboratoires français et étrangers dans le domaine du nucléaire. Il répond à un besoin de ces laboratoires d'analyse de disposer de MRC pour étalonner leurs équipements analytiques et garantir l'exactitude des résultats de mesures rendus.

Dans le cadre de ses activités, la CETAMA développe des méthodes d'analyse de haute exactitude pour valider les valeurs de référence provisoires de ces matériaux dans son Laboratoire de Métrologie des Matières Nucléaires (LAMMAN). Parmi les méthodes développées, figure la coulométrie à potentiel contrôlé qui est exploitée au LAMMAN depuis plus de vingt ans pour mesurer la fraction massique de Pu dans des solutions pures de nitrate de Pu ou mixtes U/Pu (avec une incertitude relative inférieure à 0,1% (k=2) (1-3).

L'évaluation de l'incertitude de mesure est une étape importante d'une procédure de mesure car elle permet d'exprimer la qualité du résultat de mesure. L'estimation se réfère aux pratiques largement partagées du guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM) (4) et se fonde sur le modèle de mesure, fonction mathématique mettant en relation ici une grandeur de sortie avec différentes grandeurs d'entrée qui interviennent dans le mesurage.

La présentation s'appliquera à détailler l'application du supplément 1 du GUM (5) avec l'utilisation des méthodes Monte Carlo pour évaluer des incertitudes dans le cas de relation mathématique complexe et non linéaire comme il se trouve pour le modèle de mesure de la quantité de matière par coulométrie à potentiel imposé. Elle explicitera également la possibilité de conduire une analyse de sensibilité des grandeurs d'entrée, de hiérarchiser l'impact des grandeurs d'influence et de proposer une simplification du modèle.

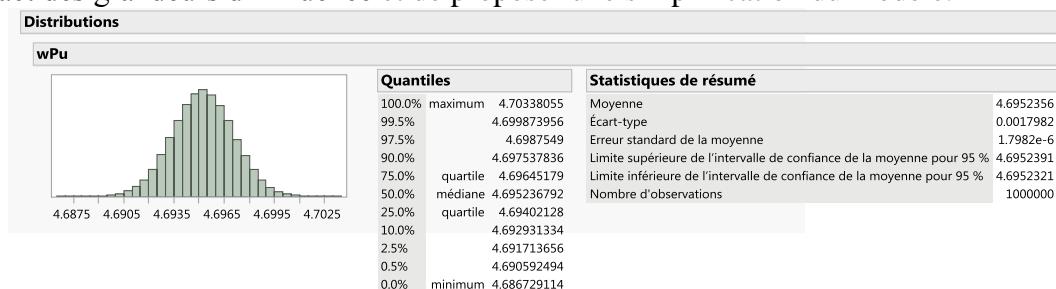


Figure 1 : Profil de distribution de la fraction massique de Pu en g/kg avec ses quantiles pour une solution de dissolution d'un matériau de référence.

- (1) Ruas, A et al, P. *Radiochimica Acta* **2014**; 102, 691.
- (2) Picart, S. et al, D. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2020**, 324, 747.
- (3) Canciani, G. et al, S. *Talanta* **2021**, 222, 121490.
- (4) JCGM 100, Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), **2008**.
- (5) JCGM 101, Guide to the expression of uncertainty in measurement – Propagation of

Journée d'Electrochimie 2024  
1<sup>er</sup> – 5 Juillet 2024  
Saint-Malo, France

distributions using a Monte Carlo method, **2008**.

## Fabrication électrochimique de substrats AFM/TERS pour l'imagerie nanométrique en milieu liquide

Laurent Bouffier, Yuhan Huang, Gary S. Cooney, Patrick Garrigue, David Talaga, Gerardo Salinas, Stéphane Reculosa, Alexander Kuhn et Sébastien Bonhommeau

*ISM Bordeaux, Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Talence, France*  
*Email / Courriel de l'auteur présentant : [laurent.bouffier@cnrs.fr](mailto:laurent.bouffier@cnrs.fr)*

L'analyse à l'échelle nanométrique reste encore aujourd'hui un défi majeur dans des domaines variés comme l'électronique moléculaire, les matériaux structurés/fonctionnels ou la biophysique. La spectroscopie Raman exaltée par pointe (TERS) permet d'atteindre une résolution spatiale nanométrique en enregistrant simultanément des images topographiques et spectroscopiques. Dans ce contexte, plusieurs méthodes physico-chimiques ont été proposées pour fabriquer des pointes TERS-actives à partir de substrats AFM, telles que l'évaporation sous vide, le dépôt chimique, la fixation de nanoparticules et les méthodes de micro-fabrication. L'ensemble de ces approches offrent néanmoins un manque de reproductibilité, elles sont complexes à mettre en œuvre et/ou pâtissent d'un coût de fabrication relativement élevé.

De façon alternative, nous avons développés des approches électrochimiques pour la fabrication de pointes TERS robustes. La méthode consiste à déposer sur un substrat AFM en silicium une fine couche métallique d'épaisseur et de rugosité contrôlée. Nous avons en particulier comparé la méthode potentiostatique traditionnelle avec une approche non-conventionnelle qui implique un adressage électrochimique sans contact (i.e. par électrochimie bipolaire). Ces pointes ont montré des performances très prometteuses pour amplifier le signal Raman de nanomatériaux carbonés tels que des nanotubes de carbone et des feuillets de graphène sous air ainsi que des biomolécules en milieu aqueux comme les agrégats amyloïdes. Les cartographies correspondantes offrent des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

Ces résultats montrent que les méthodes électrochimiques peuvent offrir des approches simples à mettre en œuvre et performantes pour fabriquer des pointes TERS effectives pour diverses applications analytiques dans l'air et aussi dans un liquide.

### Références

- (1) Verma, P. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6447.
- (2) Kurouski, D.; Dazzi, A.; Zenobi, R.; Centrone, A. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3315.
- (3) Bonhommeau, S.; Cooney, G. S.; Huang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 2416.
- (4) Huang, Y.; Talaga, D.; Garrigue, P.; Salinas, G.; Cooney, G. S.; Reculosa, S.; Kuhn, A.; Bouffier, L.; Bonhommeau, S. *Chem. Phys. Lett.* **2023**, *832*, 140893.

## **Dynamique de spéciation des métaux traces en solution par des techniques de Stripping Chronopotentiometry : du laboratoire vers le terrain**

Elise Rotureau,<sup>a</sup> and José Paulo Pinheiro,<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC), UMR 7360, 15 avenue du Charmois, Vandoeuvre-lès-Nancy F-54000, France*

[elise.rotureau@univ-lorraine.fr](mailto:elise.rotureau@univ-lorraine.fr)

Dans les eaux naturelles, les ions métalliques forment des complexes plus ou moins stables avec la matière colloïdale ou nanoparticulaire d'origine organique et inorganique. Au sein de cette fraction solide finement divisée, il est difficile d'avoir un accès direct à la « biodisponibilité » des métaux, c'est-à-dire à la fraction potentiellement assimilable par des (micro-)organismes. L'analyse de la spéciation dynamique des métaux consiste à évaluer les cinétiques de réaction d'association et dissociation entre un métal et les sites réactifs de ligands moléculaires ou particuliers ainsi que les vitesses de transfert au voisinage d'une interphase assimilatrice de métaux comme celles de (micro-)organismes ou de sondes électrochimiques par exemple. Les temps caractéristiques des processus physicochimiques ainsi hiérarchisés conduisent à l'évaluation des étapes limitantes qui gouvernent le transport réactif du contaminant et également le degré de labilité des espèces métalliques, qui constitue un excellent proxy de leur biodisponibilité. Les techniques analytiques les plus pertinentes pour sonder les mécanismes réactionnels entre métaux et ligands colloïdaux sont les méthodes électrochimiques de Chronopotentiométrie en mode réoxydation.

Au cours de cette présentation, nous introduirons la SSCP<sup>1</sup>, 'Stripping ChronoPotentiometry at Scanned deposition potential' qui donne accès aux constantes cinétiques et de stabilité des diverses formes chimiques prises par le métal M afin de définir leur labilité, et (2) la technique appelée AGNES<sup>2</sup> ('Absence of Gradients and Nernstian Equilibrium Stripping') qui permet quant à elle, de déterminer directement la fraction libre en métal en établissant un équilibre entre la concentration en métal amalgamée dans l'électrode solide et celle en métal libre en solution. Au travers de quelques cas d'études, nous présenterons comment l'utilisation de ces deux techniques complémentaires permet d'approfondir nos connaissances sur les liens existants entre les propriétés électro-hydrodynamiques d'interphases colloïdales et leur réactivité vis-à-vis d'ions métalliques. Nous montrerons également les derniers développements sur ces techniques de spéciation. Enfin, quelques exemples d'applications sur le terrain seront présentés illustrant le déploiement de capteurs électroactifs ex-situ pour évaluer la spéciation des métaux et son évolution temporelle dans les eaux naturelles.<sup>3</sup>

### **References**

- (1) van Leeuwen, H.P.; Town, R.M. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2002**, 536, 129-141.
- (2) Galceran, J.; Companys, E.; Puy, J.; et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2004**, 566, 95-109.
- (3) Pinheiro, J.P., Rotureau, E. *Molecules*, **2023**, 28, 2831

## Performance of IrOx pH sensor prepared by thermal oxidation for the long term monitoring of nuclear waste disposals

Djouhar Aoubida <sup>a,c</sup>, Stéphanie Betelu <sup>a</sup>, Johan Bertrand <sup>b</sup>,  
Quoc Nghi Pham <sup>c</sup>, Nita Dragoe <sup>c</sup> and Ioannis Ignatiadis <sup>a</sup>

<sup>a</sup>BRGM (French Geological Survey), Orléans, France;

<sup>b</sup>ANDRA (French national radioactive waste management agency), Châtenay-Malabry, France;

<sup>c</sup>ICMMO (Institute of Molecular Chemistry and Materials), Orsay, France  
*d.aoubida@externe.brgm.fr*

“Cigeo” is the name of a future deep geological disposal facility for high-level and intermediate-level long-lived radioactive waste, to be built in France, at 500 m depth within the Callovo-Oxfordian formation (Cox). The Cox is a 130 m thick clay-rich rock, dating back to 160 million years ago and lying at a depth of 400 to 600 m. It is a water-saturated environment with extremely low permeability, porosity and hydraulic conductivity.

In order to monitor the evolution of the near-field around radioactive waste, the implementation of reliable sensors turn out to be useful to support storage safety and reversibility. pH is one of the important parameters characterizing physical, chemical, and electrochemical transformations to be monitored.

This study aims to develop pH innovative all-solid-state electrodes based on Iridium Oxide (IrOx)/Iridium (Ir). Understanding the electrochemical behavior of such metallic coatings is the key point of our research, as provides the tools for constructing and exploiting the Potential-pH abacuses, which are necessary for developing robust and reliable pH sensors.

The sensors were prepared by thermal oxidation of Iridium Ir(0) at 700°C [1]. The sensibility of electrodes was then evaluated by potentiometric measurements during electrode immersion in pH buffers solutions, at 25°C, under both oxic (at atmospheric pressure) and anoxic conditions (in a glove box,  $p_{N_2} = 1$  atm;  $p_{O_2} = 10^{-6}$  atm) and in the presence and the absence of sulfides. IrOx films seem to be robust and steady on adherence and exhibit a good sensitivity, under oxic conditions (- 51 mV/pH), anoxic conditions without sulfides (- 56 mV/pH) and anoxic in the presence of sulfides (- 44 mV/pH). After thermal oxidation, the immersion of the electrodes in milliQ water for 100 days allows the hydration of the IrOx layer, which is responsible for a decrease in  $E^{\circ}_{exp}$  and its stabilization at 780 mV/SHE without affecting either the sensitivity or the response time of the electrodes. XPS analyses was carried out after hydration, were shown that the Ir<sup>III</sup>/Ir<sup>IV</sup> redox couples are responsible for the robust pH response. Finally, the performance of IrOx - pH sensors show their utility and ability for long-term pH monitoring.

### References

[1] Liu, X., Pei, Y., Wang, Y., Liu, X., Chen, X., Sun, C., & Liu, N. Performance of IrOx pH Sensor Prepared by Electrochemical and Thermal Oxidation. IEEE Sensors Journal (2022), 22(13), 12560-12569. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2022.3178995>

## Spectroscopie d'Impédance électrochimique : Suivi du colmatage et du nettoyage in situ d'une membrane d'ultrafiltration.

Zine-Ellabidine Hammache,<sup>a</sup> Anne Pensel,<sup>a</sup> Anthony Szymczyk<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Univ Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) - UMR 6226, F-35000 Rennes, France*  
[anne.pensel@univ-rennes.fr](mailto:anne.pensel@univ-rennes.fr)

Les systèmes à membrane actionnés par la pression et en particulier l'ultrafiltration (UF) sont largement utilisés dans les industries de traitement des eaux usées et des eaux usées huileuses. Le fluide à filtrer contient souvent des matériaux qui ne peuvent pas traverser la porosité de la membrane, provoquant un colmatage à l'intérieur de cette porosité et/ou à la surface par dépôt et/ou adsorption de composés organiques et/ou inorganiques [1]. Cela entraîne alors une baisse considérable des performances du procédé. Diverses procédures de nettoyage (physique, chimique/enzymatique et oxydation) sont nécessaires pour une utilisation efficace et à long terme. Il est donc essentiel de détecter le colmatage dès ses premiers stades afin de choisir la méthode de nettoyage la plus appropriée. Dans cette étude, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été utilisée pour la détection du colmatage. Deux modèles de colmatage organique ont été utilisés : l'un basé sur l'huile, qui provoque un colmatage externe (à la surface de la membrane) et interne irréversible (à l'intérieur de la porosité), et l'autre basé sur les protéines d'albumine sérique bovine (BSA) qui pourrait provoquer également les deux types de colmatage mais contrairement à l'huile, le colmatage avec la BSA ne permet pas un blocage total des pores. Les mesures in situ d'impédance électrochimique ont permis de distinguer ces deux types de colmatage, qui ne se comportent pas de la même manière. Contrairement à la membrane UH050 vierge, le diagramme de Nyquist révèle une boucle inductive dans la plage  $10^5$ - $10^3$  Hz [2], après 18h de colmatage avec de l'huile de tournesol en utilisant la méthode décrite par Rouquié et al. [3]. Cette boucle inductive est directement liée à la présence de l'huile à l'intérieur de la porosité de la membrane. Le lien entre la boucle inductive et la matière colmatante a été mis en évidence pour la première fois dans le présent travail. Le tracé de Nyquist de la membrane colmatée par BSA après 18 heures de temps d'exposition diffère par rapport au colmatage à l'huile de tournesol ; aucune boucle inductive n'a été observée. Le suivi in situ du nettoyage de la membrane UH050 colmatée par l'huile de tournesol par le dodécylsulfate de sodium (SDS) montre la disparition de la boucle inductive après seulement 13,36 min de nettoyage. Cette disparition est progressive, et après 16 minutes, la membrane retrouve son tracé de Nyquist original. Le lien entre la présence du matériau colmatant dans la porosité de la membrane a été vérifié par microscopie électronique à balayage (MEB) et par des mesures des taux de gonflement. Après nettoyage, le taux de gonflement déterminé est très proche de celui de la membrane vierge, la membrane retrouve à nouveau son caractère hydrophile. Cela confirme l'efficacité du nettoyage chimique utilisé. Cette étude démontre que l'EIS, technique non invasive, permettrait de détecter et distinguer le type de colmatage ainsi que le suivi in situ du nettoyage.

### Références

- (1) Tanudjaja, H.J.; et al. *J. Water Process Eng.* **2022** 50, 103294.
- (2) Sim, L.N.; et al. *J. Memb. Sci.* **2013** 443, 45–53.
- (3) Rouquié, C.; et al. *J. Memb. Sci.* **2020** 599, 117707.

## Modification de la sciure de bois par les colorants réactifs : application à la détection électrochimique des traces de Pb (II) en solution aqueuse

C.P. Nanseu-Njiki<sup>1</sup>, B. Ngana Ngatchou<sup>1</sup>, P.M. Seumo<sup>1</sup>, L. Sambang<sup>1</sup>, G. Kenne Dedzo<sup>1</sup>, E. Ngameni<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire d'Electrochimie Analytique et Génie des Matériaux, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, B.P. 812, Yaoundé, Cameroun

\* email : [nanseu@yahoo.fr](mailto:nanseu@yahoo.fr)

Les études récentes montrent que les matériaux lignocellulosiques (sciure de bois) sont des adsorbants utilisés comme modifiant d'électrode pour l'électroanalyse de traces d'espèces en milieu aqueux [1]. Afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes et donc la performance analytique de l'électrode, ces matériaux peuvent être modifiés [2, 3]. C'est dans cet ordre d'idée que la sciure d'*Ayous* (*Triplochiton scleroxylon*) a été modifiée dans ce travail par greffage de deux colorants réactifs anioniques, le « reactive black 5 » (RB5) et le « reactive red 120 » (RR120). Après leur caractérisation (par détermination des points de charges nulles et par spectroscopie IRTF) pour confirmer l'effectivité du greffage, les matériaux obtenus ont été utilisés comme modifiant d'électrode de carbone vitreux (dénommées GC/SA-RB5 et GC/SA-RR120) pour la détection électrochimique des traces de Pb(II) par la technique de DPV. La détection s'est opérée après optimisation des conditions de manipulations (électrolyte support : KCl 0,1 M + HCl 0,01 M ; temps d'accumulation : 10 min ; potentiel d'électrolyse : -0,9 V ; pH du milieu d'accumulation : 04). Les sensibilités des capteurs élaborés sont de 36,5  $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ ; 53,0  $\mu\text{A}/\mu\text{M}$  et 72,7  $\mu\text{A}/\mu\text{M}$  respectivement pour GC/SA ; GC/SA-RB5 et GC/SA-RR120. Sous la base d'un rapport signal/bruit de fond = 3, les limites de détection estimées pour ces capteurs sont de 1,3 nM (GC/SA) ; 0,7 nM (GC/SA-RB5) et 0,4 nM (GC/SA-RR120). Ainsi, la présence des colorants réactifs a permis d'améliorer considérablement l'affinité de la sciure de bois vis-à-vis des espèces cationiques (Pb (II)). De plus, les capteurs GC/SA-RB5 et GC/SA-RR120 ont été appliqués avec succès pour le dosage (par ajouts dosés) des traces de Pb (II) dans une série de milieux réels (eau puits, eau de rivière, eau de source et eau du robinet) ; ceci avec des taux de recouvrements allant environ de 80 à 100 %.

**Mots clés.** Sciure d'*Ayous*, Colorants réactifs, Détection électrochimique, Plomb (II)

### Références

- 1 G.K. Dedzo, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Amperometric sensors based on sawdust film modified electrodes: application to the electroanalysis of paraquat, *Talanta*, **2012**, 99, 478–486.
- 2 C.B. Njine-Bememba, G.K. Dedzo, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Amination of pretreated *Ayous* (*Triplochiton scleroxylon*) sawdust with two organosilanes: characterization, stability, and permselective property, *Holzforchung*, **2015**, 69, 347–356.
- 3 B.N. Ngana, G.K. Dedzo, C.P. Nanseu-Njiki, E. Ngameni, Cationic dye modified sawdust as electrode modifier for electrochemical detection of anions, *Electroanalysis*, **2019**, 31, 383–389.

## Dispositifs électrochimiques basés sur des microinterfaces liquide-liquide pour la détection de polluants organiques : Cas de résidus médicamenteux.

Caroline Cannizzo,<sup>a,b</sup> Sophie Peulon,<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, 91191, Gif-sur-Yvette, France*

<sup>b</sup> *Université Paris-Saclay, Univ Evry, CNRS, 91025, Evry-Courcouronnes, France.*

Email : [sophie.peulon@cnrs.fr](mailto:sophie.peulon@cnrs.fr) // [sophie.peulon-page@cea.fr](mailto:sophie.peulon-page@cea.fr)

La pollution de l'eau est actuellement une problématique très préoccupante du fait de réels risques à moyen terme d'avoir un manque d'accès à de l'eau potable, une ressource indispensable à la vie. C'est pourquoi, en complément de traitements de dépollution, il est indispensable de développer des instruments prêts à l'emploi, capables de détecter facilement des polluants variés (organiques, inorganiques) pour contrôler en permanence la qualité des eaux.

Dans ce contexte, l'utilisation de dispositifs électrochimiques basés sur des microinterfaces liquide-liquide offre de vraies opportunités (1-6), puisque le principe repose, non pas sur des réactions électrochimiques, mais sur le transfert d'espèces chargées entre deux phases non miscibles (eau/solvant organique). Ce transfert peut être soit direct, soit assisté par des extractants sélectifs. Ainsi, en théorie, n'importe quelle espèce chargée peut être détectée et quantifiée, sans nécessité qu'elle soit électroactive (1,2). De plus, les avantages de ces dispositifs sont multiples : **(i)** ils sont robustes dans le temps, **(ii)** sans problème de pollution ni de régénération de la surface de l'électrode, **(iii)** ils sont simples à mettre en œuvre, et **(iv)** les mesures sont rapides, ne nécessitent pas de préparation complexe d'échantillons, sont reproductibles et stables dans le temps. Précédemment, nous avons étudié avec succès par transfert assisté, la détection du baryum (alcalino-terreux toxique) (3), et des métaux lourds (Pb, Cd, Zn), seuls ou en mélange, et ce à des concentrations allant jusqu'à 6 ppb grâce à l'utilisation de réseaux de micropores (3-5).

Actuellement, nous étudions les potentialités de ces dispositifs pour détecter des polluants organiques, seuls ou en mélange (6), en se focalisant plus particulièrement sur le cas de résidus médicamenteux persistants problématiques du fait de leur résistance aux traitements classiques des stations d'épuration (7).

### References

- (1) Reymond, F.; Fermín, D.; Lee, H.J.; Girault, H.H. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2647.
- (2) Herzog, G. *Analyst* **2015**, *140*, 3888.
- (3) Mastouri, A. *PhD Thesis*, **26/06/2014**, Université Evry.
- (4) Mastouri, A.; Peulon, S.; Bellakhal, N.; Chaussé, A. *Electrochimica Acta* **2014**, *130*, 818.
- (5) Mastouri, A.; Peulon, S.; Farcage, D.; Bellakhal, N.; Chaussé, A. *Electrochimica Acta* **2014**, *120*, 212.
- (6) Cannizzo, C.; Peulon, S.; *Article de congrès*, JIE 2022, 11-13 Octobre **2022**, Poitiers (France).
- (7) Besse, J.P.; Vrignon, S.; Jeandenand, S.; Mouret, L.; Tapie, N.; Corrales, T.; Le Menach, K.; Pardon, P.; Budzinski, H.; Dumond, J.; *Projet-REMPAR 2014-2019*, Livrable 1.2.



## Portable Electrochemical Cell on Porous Media for Nucleic Acids Detection

Daciana Botta<sup>1</sup>, Mihaela Beregoi<sup>1</sup>, Alexandru Evanghelidis<sup>1</sup>, Elena Matei<sup>1</sup>, Ionut Enculescu<sup>1</sup>, Victor C. Diculescu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*National Institute of Materials Physics, 405A Atomistilor street, 077125 Măgurele, Romania*  
[daciana.botta@infim.ro](mailto:daciana.botta@infim.ro)

Over the past decade, there has been a growing interest in porous materials such as paper or textiles due to their ability to passively transport fluids through capillary action, along with their potential for loading and storing reagents within their matrix. Along with these functional features, characteristics such as flexibility, affordability and ease of handling render these materials as great candidates for substrates in portable electrochemical devices [1]. Fibrillary materials with submicron features, such as electrospun polymeric fibers, present a high surface area while deposition of thin metal layers onto these structures was shown to be a reliable method for fabricating flexible electrodes [2,3].

In this work, an electrochemical cell comprising 3D patterned chromatographic paper supports and polymeric fiber mesh electrodes is described. The 3D printing process provided a reproducible manner of patterning the paper with hydrophobic barriers into specific regions, designated for fluid injection and electrochemical analysis. Selective conductive patterns were achieved onto the fiber meshes by magnetron sputtering deposition with the use of 3D printed masks, allowing the fabrication of multiple electrodes from a single fiber mesh. The electrochemical cell was designed in a three-electrode system, employing gold for the working and counter electrodes, and silver for reference. The reproducibility and integrity of these electrodes was ensured by analyzing their morphological characteristics before and after the attachment to the paper substrate. Analysis by scanning electron microscopy revealed meshes with mean fiber diameters of 400 nm and uniform metallic layers. The resulting electrochemical cell was characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy in the absence and in the presence of redox probes. The functionality of the portable electrochemical cell was studied for the detection and quantification of nucleic acids, for which two analysis procedures were designed. The first procedure employed voltammetric detection in the presence of methylene blue, and the interaction of the two compounds on the paper substrate was investigated by Raman spectroscopy and UV-Vis-NIR spectrophotometry. In the second approach, the dielectric properties of nucleic acids allowed the detection by electrochemical impedance spectroscopy measurements, without the use of any markers.

**Acknowledgements:** Financial support from the Executive Agency for Higher Education and Research Funding (UEFISCDI) through project PN-III-P4-PCE-2021-1006.

### References

- (1) Botta, D.; Enculescu, I.; Balan, C.; Diculescu, V.C., *Current Opinion in Electrochemistry*, **2023**, 42, 101418.
- (2) Leote, R. J. B.; Crisan, D. N.; Matei, E.; Enculescu, I.; Diculescu, V. C., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**.
- (3) Aldea, A.; Leote, R. J. B.; Matei, E.; Evanghelidis, A.; Enculescu, I.; Diculescu, V. C., *Microchemical Journal*, **2021**, 165, 106108.

## Fundamental studies of gold nanoparticles dissolution by local electrochemical methods

Suzanne Delfosse,<sup>a</sup> Jon Ustarroz,<sup>ab</sup> Thomas Doneux,<sup>a</sup> Monica Parpal Giménez,<sup>ab</sup> and Leonardo Bertolucci Coelho<sup>ab</sup>

<sup>a</sup> *ChemSIN – Chemistry of Surfaces, Interfaces and Nanomaterials, Université libre de Bruxelles, Campus de la Plaine, Boulevard du Triomphe 2, 1050 Brussels, Belgium*

<sup>b</sup> *SURF – Research Group Electrochemical and Surface Engineering, Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2, 1050 Brussels, Belgium*

[Suzanne.Delfosse@ulb.be](mailto:Suzanne.Delfosse@ulb.be)

Understanding the chemical stability of nanostructured materials is crucial for their industrial applications. More specifically, to study the electrochemical degradation of metal-based nanomaterials, a local experimental approach allows to probe their electrochemical activity at a scale comparable to their inherent heterogeneities (typically ~ nm to  $\mu\text{m}$ ). This approach allows us to unveil a diversity of electrochemical behaviours, which can be useful to advance on the understanding of the dissolution process. Here, we test this approach with gold nanoparticles deposited on glassy carbon. The latter can be exposed to highly acidic environments containing complexing species, such as chlorides or bromides, leading to a competition between their dissolution and passivation. A local approach then reveals characteristic discrete i-E transients (i.e. spikes) at specific potentials, that remain unobserved at a larger scale. [1, 2]

In the present work, we have employed Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM) as a powerful scanning probe technique with a high spatial and temporal resolution to survey the occurrence of spikes during the dissolution/passivation of gold nanoparticles. First, we identified the conditions that promote competition between particle passivation and dissolution by varying chloride concentration in the electrolyte. Then, we investigated the impact of surfactant on nanoparticle activity, using nanoparticles produced through different synthesis methods such as electrodeposition, wet-chemical methods and cluster beam deposition (CBD). Additionally, we assessed how the nanoparticle size influences this activity. Finally, by working with nanoparticles supported on transmission electron microscopy (TEM) compatible electrodes, we can integrate local electrochemical information with high resolution structural data. This method would facilitate direct correlation between the local electrochemical response and structure of the nanoparticles. Overall, our findings shed light on the chemical stability of gold nanoparticles, considering various factors such as synthesis method, surfactants, and nanoparticle size. It opens a research avenue using SECCM and correlative microscopy to deepen our understanding of nanoparticles degradation pathways. This holistic approach has the potential to drive progress in the development of nanomaterials with enhanced chemical stability and performance for a wide range of industrial applications.

### References

- (1) Bernal, M.; Torres, D.; Parapari, S.S.; Čeh, M.; Žužek Rožman, K.; Šturm, S.; Ustarroz, J. *Electrochim. Acta* **2023**, *445*, 142023.
- (2) Bernal, M.; Torres, D.; Parapari, S.S.; Bertolucci Coelho, L.; Delfosse, S.; Čeh, M.; Žužek Rožman, K.; Šturm, S.; Ustarroz, J. *Electrochim. Acta* **2023**, *In revision*.

## Étude en microfluidique de billes fonctionnalisées pour induire des réactions d'électrochimiluminescence (ECL) sous flux

Bixente Carre,<sup>a</sup> Yumeng Ma,<sup>a</sup> Catherine Sella,<sup>a</sup> Neso Sojic,<sup>b</sup> Laurent Thouin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> PASTEUR, Département de chimie, Ecole normale supérieure, PSL University, Sorbonne Université, CNRS, 75005, Paris, France

<sup>b</sup> Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, 33607 Pessac, France  
*bixente.carre@ens.psl.eu*

De nombreuses méthodes bio-analytiques se basent sur l'utilisation de microbilles magnétiques fonctionnalisées pour la détection et l'analyse par électrochimiluminescence (ECL) de biomarqueurs utilisés en diagnostic. Cependant, le principe repose le plus souvent sur l'emploi et la manipulation de ces billes immobilisées à la surface d'une électrode. Ce travail a pour principal objectif de dégager de nouvelles perspectives cette fois en microfluidique grâce à la conception de dispositifs adaptés. L'intérêt est d'accéder à de nouvelles performances liées au confinement et à la manipulation de très faibles quantités sous flux.

L'ECL est une réaction chimique induite par l'application d'un potentiel à une électrode, générant une réponse lumineuse avec une sensibilité remarquable et des limites de détection basses dues à un rapport signal/bruit élevé. Classiquement, une réaction d'ECL en milieu aqueux se produit entre un luminophore et un co-réactif [1]. C'est pourquoi, un certain nombre de travaux ont porté sur l'utilisation de billes fonctionnalisées en surface par un microgel contenant le luminophore [2]. Dans notre étude, nous avons choisi d'étudier des billes fonctionnalisées avec le complexe de ruthénium  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  dans des solutions contenant la tripropylamine comme co-réactif. Nous avons également choisi d'utiliser des électrodes de platine semi-transparentes afin de réaliser nos mesures d'ECL au plus près de la surface de l'électrode.

Dans un premier temps, nous avons conçu des dispositifs fluidiques avec des microstructures 3D permettant de manipuler et de piéger ces billes sous flux [3]. Ce piégeage ciblé permet d'analyser des billes individuelles et d'étudier l'influence de différentes conditions expérimentales sur l'intensité d'ECL émise. Dans une seconde approche, nous avons choisi d'introduire dans ces dispositifs des billes magnétiques pour mieux les manipuler et les contrôler sous écoulement.

### References

- [1] Qi, H. and Zhang, C. *Anal. Chem.* **2020**, 92 (1) 524-534.
- [2] Han D.; Goudeau B.; Lapeyre V.; Ravaine V.; Jiang D.; Fang D. and Sojic N., *Biosensors and Bioelectronics*, **2022**, 216, 114640.
- [3] Faley D.; Zagnoni M.; Wikswo J.P. and Cooper J.M., *Anal. Chem.*, **2009**, 81, 5517–5523.

## Conception et validation d'un micro-capteur hautement sensible pour l'analyse directe de traces d'antibactérien (DAN) dans l'eau environnementale et les fluides biologiques.

Siham AMRA<sup>(a,b)</sup>, Mustapha BOUROUINA<sup>(a)</sup>, Didier HAUCHARD<sup>(b)</sup>

<sup>a)</sup> Univ. de Bejaia, Faculté des Sciences Exactes, Départ. de Chimie, 06000 Bejaia, Algeria.

<sup>(b)</sup> Université de Rennes, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, ISCR  
UMR CNRS 6226 11 allée de beaulieu CS50837, 35708 Rennes cedex07, France

*Email* : siham.amra@univ-bejaia.dz

Ces dernières années, l'abus de produits pharmaceutiques est devenu un problème majeur pour tout l'écosystème. En effet, parmi ces produits pharmaceutiques la danofloxacin (DAN), une fluoroquinolone, fait partie des produits antibactériens très utilisés dans l'élevage en raison de son activité à large spectre contre de nombreuses bactéries. Sa dispersion dans l'environnement via l'excretion et sa difficulté à être éliminer peut entraîner une résistance aux antimicrobiens, des allergies et des lésions hépatiques et engendrer des risques écologiques significatifs non seulement pour l'écosystème, mais aussi pour les mammifères, y compris les êtres humains [1]. Par conséquent, l'utilisation du DAN est restreinte en Chine, aux États-Unis et dans l'UE [2]. Il est donc urgent de développer des méthodes sensibles et sélectives pour surveiller et contrôler la présence de ce contaminant dans les aliments, les eaux usées traitées et l'urine.

Dans notre travail, un nouveau capteur, basé sur la microélectrode à cavité intégrant une pâte de carbone nanostructurée avec des nanoparticules de noir de carbone (nNC) et des nanotubes de carbone ((nNC-MWCNT-CG)- $\mu$ EPC), a été choisie comme micro-capteur destiné à l'analyse du DAN dans les eaux usées et l'urine. La composition de la matrice d'électrode a été optimisée et caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Dans les conditions optimales, le capteur fabriqué révèle une réponse voltampérométrique rapide avec une sélectivité et une sensibilité remarquables, il présente une limite de détection très basse de 0,43 nmol.L<sup>-1</sup>, une calibration linéaire sur une large plage de concentration de 2,5 à 250 nmol.L<sup>-1</sup>, une bonne répétabilité et reproductibilité (RSD % < 4,5), une facilité de préparation, une portabilité réalisable et un faible coût. De plus, l'influence de diverses substances en tant que composés susceptibles d'interférer potentiellement avec la détermination de DAN dans l'eau ou l'urine a montré que la (nNC-MWCNT-CG)- $\mu$ EPC est très sélective vis-à-vis d'un mélange d'interférents chimiques organiques et inorganiques. Le capteur proposé a été appliqué avec succès pour la quantification de DAN dans des échantillons environnementaux et urinaires.

Nous avons également montré qu'il était possible de réaliser, avec le capteur (nNC-MWCNT-CG)- $\mu$ EPC, une détection simultanée de DAN et de 17 $\alpha$ -éthynyl estradiol (EE<sub>2</sub>), un estrogène largement utilisé et retrouvé dans l'environnement. La différence de potentiels de pics est suffisante pour effectuer la détection simultanée de EE<sub>2</sub> et DAN à des concentrations allant de 5 à 200 nmol.L<sup>-1</sup>.

### Références

- [1] A. Licata, C. Randazzo, I. Morreale, G. Butera, N. D'Alessandro, A. Craxi, *Europ. J. Clin. Pharmac.* **2012**, *68*, 525–532.  
[2] B. Fang, S. Xu, Z. Huang, S. Wang, W. Chen, M. Yuan, W. Lai, *Food Chem.*, **2020**, *32*

Journée d'Electrochimie 2024  
1<sup>er</sup> – 5 Juillet 2024  
Saint-Malo, France

127099.

## Développement de microcapteurs pour la détection de Cadmium dans les milieux aquatiques sur électrode de carbone modifiée

Raissa Kadar Ismail<sup>a,b</sup>, Lylian Challier<sup>c</sup>, Sarra Knani<sup>a</sup>, Guillaume Laffite<sup>d</sup>, Stéphanie Betelu<sup>b</sup>,  
Karine Michel<sup>b</sup>, , Didier Hauchard<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Université Rennes, CNRS, ISCR-UMR6226, Ecole Nationale Supérieure Chimie Rennes  
, 11 allée de beaulieu CS 50837, Rennes 35708, France*

<sup>b</sup> *BRGM, 3 Av. Claude Guillemin, Orléans 45100, France*

<sup>c</sup> *Université Paris Cité, UMR 7086, 15 rue Jean Antoine de Baïf, Paris 75013, France*

<sup>d</sup> *KLERIA, 61 avenue Simone Veil 06200 Nice, France*

*didier.hauchard@ensc-rennes.fr*

La détection rapide et précise des métaux lourds dans les milieux aquatiques est d'une importance capitale pour permettre la préservation de l'environnement et la santé publique. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au développement de microcapteurs intégrés dans un système microfluidique pour la détection *in situ* du Cadmium.

Nous avons choisi d'utiliser des électrodes de travail en carbone modifiées avec un film de bismuth électrodéposé en raison de leurs excellentes propriétés de détection du cadmium [1]. La méthode d'analyse utilisée est la voltampérométrie par redissolution anodique (ASV), reconnue pour sa sensibilité élevée et sa capacité à détecter des concentrations extrêmement faibles de métaux lourds.

Notre approche vise à combiner les avantages de la microfluidique, tels que (i) la réduction de la consommation d'échantillons, (ii) la miniaturisation pour rendre les capteurs plus compacts et plus portables et (iii) l'amélioration de la sensibilité avec l'utilisation des micro-(ou ultramicro-) électrodes.

Notre étude a consisté à optimiser les conditions de dépôt d'un film de bismuth, de préconcentration du cadmium et de sa redissolution et de déterminer les performances de ce système en termes de sensibilité et de sélectivité, afin de répondre aux exigences des normes de qualité de l'eau. Il a ensuite été possible de valider la méthode développée pour l'analyse du cadmium dans les eaux. Les résultats obtenus seront discutés en lien avec les applications potentielles de cette technologie dans le domaine de la surveillance environnementale.

### Remerciements

Ce travail a bénéficié du soutien de l'ANR ([projet-ANR-21-CE04-0011](#)) et du programme européen pour la recherche et l'innovation ([projet IBAIA](#)).

### Références

[1] O. Zaouak, L. Authier, C. Cugnet, A. Castetbon, M. Potin-Gautier, *Electroanalysis*, **2010**, *22(11)*, 1151 – 1158

# **Fonctionnalisation électrochimique du graphène CVD et rGO par un sel de diazonium : application au développement d'un micro-capteur électrochimique**

Abed Albaset TALEB<sup>a,b</sup>, Jimmy NICOLLE<sup>a</sup>, Arnaud STOLZ<sup>b</sup>, Mohammed-Ramzi AMMAR<sup>a</sup>, Vincent ASTIÉ<sup>d</sup>, Jean-Manuel DECAMS<sup>d</sup>, Ouassim BOUJIBAR<sup>c</sup>, François TRAN VAN<sup>c</sup>, Nadjib SEMMAR<sup>b</sup>, Christine VAUTRIN-UL<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ICMN, UMR 7374, CNRS/Université Orléans, 1b rue de la Férellerie, CS 40059, 45071 Orléans cedex 2, France

<sup>b</sup> GREMI, UMR7344 Université d'Orléans/CNRS, 14 rue d'Isoudun BP 6744, 45067 Orléans Cédex

<sup>c</sup> PCM2E, Laboratoire de Physicochimie des Matériaux et Electrolytes pour l'Énergie. Université de Tours. Parc de Grandmont 37200 Tours - FRANCE

<sup>d</sup>Annealsys, 139 Rue des Walkyries, 34000 Montpellier

L'eau, constituant indispensable à l'ensemble des organismes vivants, joue un rôle central dans la plupart des activités humaines, telles l'agriculture, l'exploitation minière, l'industrie et les besoins domestiques. Malheureusement, son utilisation intensive contribue à la détérioration de sa qualité chimique, avec l'accumulation des polluants et de leurs sous-produits au fil du temps, en concentration importante pour des polluants majeurs comme les nitrates par exemple, mais aussi pour ceux qui ne sont présents qu'à l'état de trace, les micropolluants.

Les travaux présentés ici portent sur le développement de capteurs électrochimiques ayant pour surface de travail différents types de graphène, permettant la détection du plomb. Ces capteurs électrochimiques basés sur du graphène CVD (CVD-GrE) et du graphène réduit (rGO-GrE) sont fonctionnalisés par des groupements dicarboxy-phényles permettant la détection du plomb par des méthodes électrochimiques. L'étude repose sur des approches à la fois techniques et scientifiques, mêlant travaux de lithographie et de transfert de graphène en salle blanche et compréhension des paramètres clés qui permettront d'obtenir une détection sensible et sélective des micropolluants.

Dans les travaux proposés ici, nous nous sommes attachés à comprendre l'évolution des propriétés des électrodes de graphène dans les différents milieux (acide et neutre) avant et après l'étape de fonctionnalisation. Les électrodes ont été caractérisées électrochimiquement, par spectroscopie Raman et par AFM avant et après fonctionnalisation par le sel de diazonium. Le but étant de mesurer l'évolution de la cinétique de transfert de charge suivant l'état cristallographique des graphènes CVD et rGO afin de les comparer à d'autres matériaux carbonés utilisés couramment en laboratoire comme le carbone vitreux (GC).

Les analyses électrochimiques menées sur l'électrode CVD-GrE fonctionnalisée ont permis d'atteindre une limite de détection (LOD) de 3,4 nM (0.7 µg/L).

*Ce travail a été financé par l'Agence Nationale de la Recherche : Projet MIGRASENS - ANR-20-CE04-0011, et la région Centre Val de Loire Projets : APR-IR CAFETGRAPH et ARD JUNON.*

## Development of a hormonal dosage device by coupling electrochemistry and microfluidics

Marie-Charlotte Horny,<sup>a,b,c</sup> Pierre-Emmanuel Bouet,<sup>b</sup> Hui Mun man,<sup>a</sup> Isabelle Le Potier,<sup>a</sup>  
Brice Calvignac,<sup>c</sup> and Jean Gamby<sup>a</sup>

<sup>a</sup> C2N, UMR CNRS and U. Paris-Saclay 10 bd Thomas Gobert, 91120 Palaiseau, France

<sup>b</sup> CHU d'Angers, Service Gynécologie obstétrique, 4 rue Larrey, 49933 Angers, France

<sup>c</sup> MINT, UMR CNRS and INSERM, 4 rue Larrey, 49933 Angers, France

[jean.gamby@c2n.upsaclay.fr](mailto:jean.gamby@c2n.upsaclay.fr)

More than 9 million couples in France are struggling with infertility and consult for Medically Assisted Procreation. Standard protocol includes a ten-day hormonal treatment followed by regular blood tests (2 to 3 in ten days). Estradiol, Progesterone and Luteinising hormone are tested along with uterine and ovary ultrasound to help gynaecologist with follow-up. Either continue treatment or proceed with ovulation and insemination or IVF and egg puncture. Estradiol helps characterise egg cells, progesterone indicate the receptivity of the uterine lining and LH indicate ovulation. These repeated blood tests are stretching and stressful for patients. Painful, they also impact patients' professional activity. 2 to 4h are being dedicated to tests and waiting in addition to secondary effects of hormonal treatments (headaches, fatigue, mood disorders). Ideally measurements would be made at patient bedside by the gynaecologist or at home. With microfluidics' rise, a solution could be a hormonal Point-of-Care similar to glucose or pregnancy tests.

In this context, funding has been received by the Service Médecine de la Reproduction of the CHU d'Angers to establish a proof of concept in collaboration with the Biosys Team from the Centre of Nanosciences and Nanotechnologies (Paris-Saclay) strong of the know-how of electrochemical lab-on-chips. Biosys team from C2N provides an expertise in coupling electrochemistry and microfluidics for capture and measurements of nucleic acids. In fact, coupling microfluidics and electrochemistry allows multiplexing of measurements and improved sensitivity by controlling the flow of molecules and the geometry of the device<sup>1, 2, 3, 4</sup>. Current detection of Estradiol, Progesterone and Luteinising hormone at CHU d'Angers is done on serum with the automate ADVIA Centaur from Siemens. In order to challenge the reference method and to provide gynaecologist with meaningful measurements, blood has been chosen as biological matrix. The aim of this work is to provide a state of the art of immunosensing with electrochemistry and a proof of concept of a miniaturised hormonal device using blood, coupling electrochemistry and microfluidics.

### References

1. Horny, M. C.; Lazerges, M.; Siaugue, J. M.; Pallandre, A.; Rose, D.; Bedioui, F.; Deslouis, C.; Haghiri-Gosnet, A. M.; Gamby, J., Electrochemical DNA biosensors based on long-range electron transfer: investigating the efficiency of a fluidic channel microelectrode compared to an ultramicroelectrode in a two-electrode setup. *Lab Chip* **2016**, *7*, 307.
2. Poujouly, C.; Gonzalez-Losada, P.; Boukraa, R.; Freisa, M.; Le Gall, J.; Bouville, D.; Deslouis, C.; Gamby, J., Diffusion-convection impedance for a micro-band electrode under microfluidic conditions. *Electrochemistry Communications* **2022**, *137*, 107262.
3. Poujouly, C.; Le Gall, J.; Freisa, M.; Kechkeche, D.; Bouville, D.; Khemir, J.; Gonzalez-Losada, P.; Gamby, J., Microfluidic Chip for the Electrochemical Detection of MicroRNAs: Methylene Blue Increasing the Specificity of the Biosensor. *Frontiers in chemistry* **2022**, *10*.
4. Horny, M.-C.; Freisa, M.; Poujouly, C.; Gonzalez-Losada, P.; Le Gall, J.; Dinh, T.-H.-N.; Bouville, D.; Le Potier, I.; Pallandre, A.; Gamby, J., Electrochemical Nucleic Acid Biosensor on a Microfluidic Chip to Understand the Coupling between Electrochemistry and Microfluidics. *Journal of Chemical Education* **2024**, *101* (2), 605-611.



Journée d'Electrochimie 2024  
1<sup>er</sup> – 5 Juillet 2024  
Saint-Malo, France

## Electrochemical Properties of New Hydrogel Modified Screen-printed Carbon Electrodes Based on Biocompatible Polymers

Jie SUN,<sup>a</sup> Sophie GRIVEAU,<sup>a</sup> Bruno BRESSON,<sup>b</sup> Yvette TRAN,<sup>b</sup> Cyrine SLIM<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chimie ParisTech, Université PSL, CNRS, I-CLeHs, 75005 Paris, France

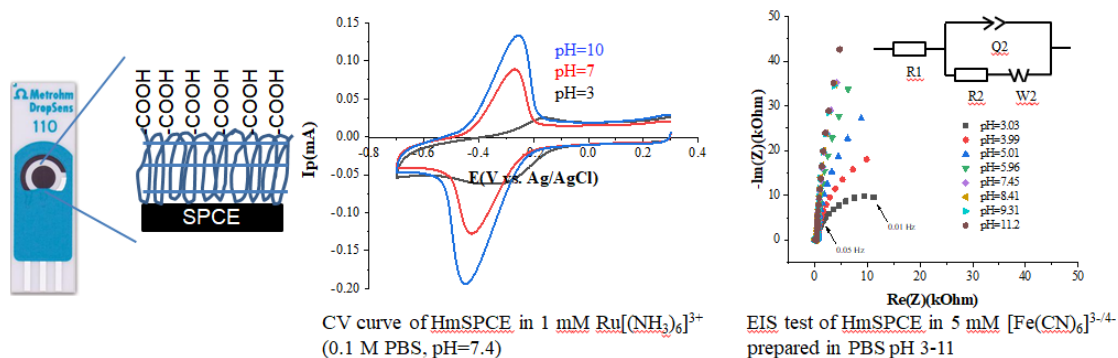
<sup>b</sup> SIMM, ESPCI Paris, Université PSL, Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France

Email: [cyrine.slim@chimieparistech.psl.eu](mailto:cyrine.slim@chimieparistech.psl.eu)

Screen-printed carbon electrodes (SPCE) gained high popularity in the voltammetric analytical techniques due to their easy elaboration, portable and low cost. The integration of selective electrochemical biosensors devices necessitates the development of controlled surface modification of SPCE to reach optimal sensitivity and selectivity. In conception of biosensor, a requirement for the immobilization of bio-receptors with good accessibility to the analyte and adequate surface density to increase the sensitivity and decrease the detection limit<sup>[1]</sup>.

In this work, the objective is to develop hydrogel modified electrodes, where the hydrogel layer will further serve both as biocompatible matrixes for bio-receptors with covalent immobilization. To this aim, we choose to use poly acrylic acid, named PAA, a stimuli-responsive, and environmental-sensitive hydrophilic material with surrounding medium-dependent physicochemical properties. Surface-attached hydrogel thin films present advantages of stability and robust materials, with controlled thickness ranges from nanometers to micrometers. The properties of the hydrogel films can be easily adjusted with the film thickness and the network cross-linking density<sup>[2]</sup>.

The immobilization of PAA on SPCE was optimized to get highly stable and reproducible Hydrogel modified Screen-Printed Carbon Electrode (HmSPCE) with tuned two-step method. The modified HmSPCE electrodes were characterized by SEM, water contact angle measurements as well as electrochemical characterization. The (electro) chemical stability and repeatability of hydrogel was analyzed in varying pH and ionic strength conditions. The electrochemical properties were evaluated using cyclic voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy with anionic, cationic, and neutral charge redox probes, respectively. The opposite behaviors between the anionic and the cationic probe on HmSPCE were attributed to swelling ratio of hydrogel and deprotonating of PAA carboxyl groups. This work leading to opens perspectives with the potential on application of water purification, metal separation and biosensor development.



### References

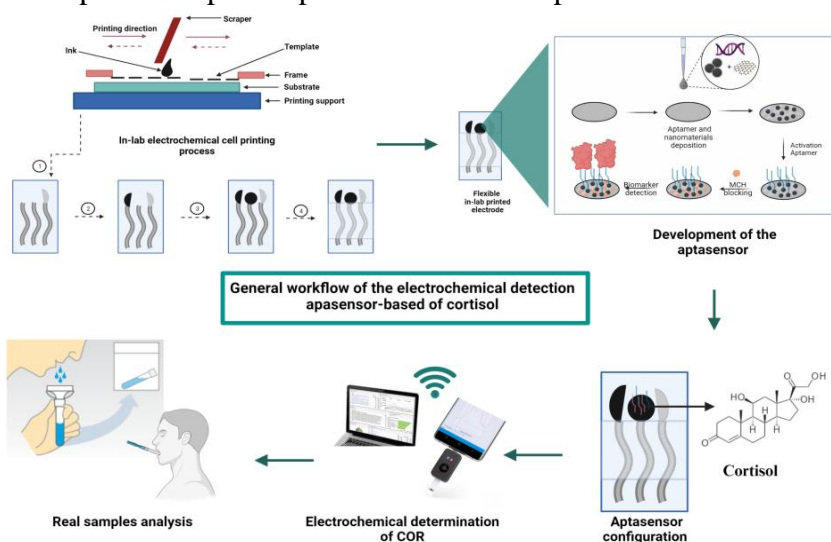
- (1) Wu, J., Liu, H., Chen, W. et al. *Nat Rev Bioeng*, **2023**, 1, 346–360
- (2) G. S. Kassahun. *et al. Langmuir* **2020**, 4, 827–836

## Electrochemical aptasensor for detecting cortisol in biological fluids based on a tailored nanoplatform

Mihaela Tertis, Maria-Bianca Irimes, Alexandra Pusta, Andreea Tăbârță and Cecilia Cristea

Analytical Chemistry Department, Faculty of Pharmacy, Iuliu Hatieganu University of Medicine and Pharmacy, 4 Louis Pasteur St., Cluj-Napoca, 400021, Romania  
Email: [mihaela.tertis@umfcluj.ro](mailto:mihaela.tertis@umfcluj.ro)

Cortisol (COR) is an active endogenous compound involved in cellular and humoral immune response, glucose homeostasis, and other physiological and pathological processes. It is secreted in numerous biological fluids and its levels change in various chronic diseases, for example in inflammatory-associated disorders. Sensitive and selective detection of COR is therefore of major importance in evaluating the diagnosis of the disorder and the response to therapy. Electrochemical methods represent an advantageous approach for analyzing biomarkers, such as COR, in biological samples due to the high sensitivity and specificity, suitability for miniaturization, and *in situ* analysis. The main objective of the study was to design a customized platform for COR specific electrochemical detection in biological samples with prospects for biomedical applications. Flexible, customized carbon electrodes were in-lab printed by using conductive and insulating inks. Then, the surface of the working electrodes was functionalized using a nanocomposite based on Au and Pt to increase the sensitivity and an aptamer to increase the specificity for COR detection in complex matrices. The aptamer was bound via thiol-gold chemistry to the functionalized electrode using multipulse amperometry. A thiol with a linear chain was used to minimize the non-specific adsorption of species present in real complex matrices such as biological fluids. Lastly, the



aptasensor was incubated with COR. All modification steps described in **Figure 1** were confirmed using cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy.

**Figure 1.** The general workflow of the aptasensor development and testing.

The elaborated platforms were characterized via specific electrochemical methods, analyzed regarding the analytical performances (detection limit, limit of quantification, and sensitivity for COR) and will be used for real samples analysis. The elaborated aptasensor allows COR specific detection and it can be further developed for medical applications.

**Acknowledgement:** This work was supported by a grant of the Romanian Ministry of Education and Research, CNCS-UEFISCDI, project number PN-III-P1-1.1-TE-2021-1543, within PNCDI III.

# Scanning Gel Electrochemical Microscopy: Expanding the portfolio of gel probes

Liang Liu, Marouen Zammali, and Mathieu Etienne

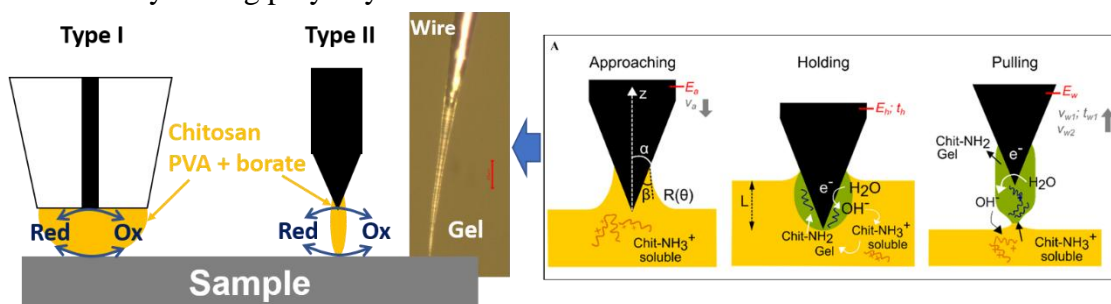
Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour les Matériaux et l'Environnement (LCPME), Université de Lorraine, CNRS, Nancy 54000, France

Email: [liang.liu@cnrs.fr](mailto:liang.liu@cnrs.fr)

## Abstract

Scanning Gel Electrochemical Microscopy (SGECM) is based on a gel probe that is in soft contact with the sample, allowing electrochemical measurements to be spatially localized in the contact area with gel as electrolyte (1). This has led to local chronoamperometry, potentiometry and cyclic voltammetry measurements, either for imaging or for patterning (complex-shaped) surfaces (2, 3). The gel has an advantage of immobilizing the electrolyte, which is supported by quartz crystal microbalance (QCM) measurements in our recent work (4).

From the experimental point of view, the key of SGECM is the elaboration of the gel probe, which will be discussed with recent progress in this presentation. The physical resolution, or the pixel size, can thus be tuned by pressing or pulling the probe after touching the sample (5). Thus, it is essential to control the composition and shape of the gel probe, so that it will be sufficiently ionically conductive, stable against repeated mechanical pressing/stretching and evaporation of solvent. So far, in terms of geometry, two types of gel probes have been developed: Type I by electrodeposition on micro-disk electrodes (1, 3-5), and Type II by “electrodeposition + pulling” on sharpened metal wires (2). For both types, the gelation is driven by electrochemically induced pH increase near the electrode, while the latter combines the fluid dynamical effect. Recently, we find out that the rational shape control for Type II gel probe depends on the rheology of the deposition solution. In terms of chemistry, chitosan has been used as a matrix, which can be functionalized by soaking redox probes, dyes or catalysts, mechanically enhanced by co-deposition with silane or cross-linking by glutaraldehyde (4, 6). Besides, polyvinylalcohol with borate is also electrodeposited, and the mechanical strength can be tuned by adding polyethylene oxide.



## References

- (1) Liu, L.; Etienne, M.; Walcarius, A. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 8889.
- (2) Brites Helú, M.A.; Liu, L. *Chem. Eng. J.* **2021**, *416*, 129029.
- (3) Dang, N.; Etienne, M.; Walcarius, A.; Liu, L. *Electrochem. Commun.* **2018**, *97*, 64.
- (4) Echeveste Salazar, G.A.; Brites Helú, M.A.; Walcarius, A.; Liu, L. *Electrochim. Acta* **2023**, *437*, 141455.
- (5) Dang, N.; Etienne, M.; Walcarius, A.; Liu, L. *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 6415.
- (6) Dang, N.; Echeveste Salazar, G.A.; Walcarius, A.; Liu, L. *Electrochim. Acta* **2024**,

Journée d'Electrochimie 2024  
1<sup>er</sup> – 5 Juillet 2024  
Saint-Malo, France

477, 143753.

## Simulateur de voltampérométrie cyclique sous Python dédié à un micro-capteur à base de graphène.

Aïda Bensebaa,<sup>a</sup> Yves Pain,<sup>b</sup> Périne Landois,<sup>a</sup> Sylvie Contreras,<sup>a</sup> Christine Vautrin-UI,<sup>b</sup> Jimmy Nicolle,<sup>b</sup> Vincent Astié,<sup>c</sup> Jean-Manuel Decams<sup>c</sup>, Christophe Coillot<sup>a</sup>

<sup>a</sup> L2C Laboratoire Charles Coulomb, UMR5221 - Université de Montpellier, France

<sup>b</sup> ICMN Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures, UMR7374 - Université d'Orléans, France

<sup>c</sup> Annealsys, 139 rue des Walkyries, 34000 Montpellier, France

[aida.bensebaa@umontpellier.fr](mailto:aida.bensebaa@umontpellier.fr)

Dans le cadre du projet ANR MIGRASENS, nous avons mis au point des micro-capteurs électrochimiques à base de graphène pour la détection sensible et sélective de micropolluants en milieu aqueux tels que l'Isoproturon conformément aux directives européennes sur les contaminants prioritaires. Les électrodes à base de graphène semblent prometteuses en électrochimie dans une optique de micro-capteurs environnementaux notamment<sup>1</sup>.

Le travail présenté porte sur un modèle numérique de voltampérométrie cyclique développé sous Python, visant à modéliser la réponse de notre microélectrode. Le simulateur s'inspire du travail de J.H. Brown<sup>2</sup>, lequel s'appuie sur un schéma d'Euler explicite présentant l'inconvénient majeur de ne pas être inconditionnellement stable. A des fins pédagogiques, J.H. Brown utilise un tableur Excel qui restreint le cadre de la simulation, ne permettant pas de modifier le modèle ou encore d'augmenter facilement la résolution spatiale ou temporelle de la simulation. Ainsi, notre contribution porte sur l'utilisation d'un schéma numérique type Euler implicite programmé sous Python. Ce simulateur permet d'offrir un cadre de simulation stable, ouvert et versatile, permettant des simulations précises et fiables sur de longues périodes ou dans des conditions de réaction extrêmes. Le simulateur, représentatif des processus électrochimiques réels, permet également l'extraction de données (quantification de la concentration de la molécule cible). Le modèle développé est comparé aux mesures obtenues au moyen d'un dispositif expérimental typique à trois électrodes (électrodes de travail, de référence et contre-électrode) immergées dans un électrolyte LiClO<sub>4</sub>, et un potentiostat contrôlant le potentiel appliqué à l'électrode de travail<sup>1</sup>.

Le développement du simulateur sera poursuivi dans le but de reproduire diverses conditions expérimentales (square wave, chrono-ampérométrie ...) afin d'orienter les conditions expérimentales de test des micro-capteurs. Le simulateur devra aussi permettre d'approfondir l'interprétation des réactions électrochimiques se produisant sur notre capteur.

### References

- (1) Pains, Y. *Studying of the electropolymerisation on CVD graphene and epitaxial graphene on silicon carbide*, **2023**. CARBON2023, Cancun.
- (2) Brown, J.H. *Journal of Chemical Education, Development and Use of a Cyclic Voltammetry Simulator To Introduce Undergraduate Students to Electrochemical Simulations*, **2015**. Journal of Chemical Education.

Nos remerciements vont à l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme Investissements d'Avenir.

## Immobilisation d'aptamères par chimie click pour la détection de polluants pharmaceutiques

Teodora Lupoi <sup>a,b</sup>, Yann R. Leroux <sup>a</sup>, Bogdan Feier <sup>b</sup>, Cecilia Cristea <sup>b</sup>, Florence Geneste <sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Univ Rennes, CNRS, ISCR, UMR 6226, F-35000 Rennes, France*

<sup>b</sup> *“Iuliu Hatieganu” University of Medicine and Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Department of Analytical Chemistry, 400349, Cluj-Napoca, Romania*  
teodora.lupoi.1@univ-rennes.fr

Les produits pharmaceutiques sont considérés comme faisant partie des contaminants émergents qui constituent une menace pour l'environnement (1). La surveillance de leurs concentrations dans l'environnement est une étape importante vers une meilleure compréhension de leur écotoxicité. Cette tâche est difficile en raison de leur faible concentration ( $\mu\text{g/L}$  à  $\text{ng/L}$ ). Dans cette étude, un capteur électrochimique combinant une méthode robuste de fonctionnalisation de surface et la haute spécificité des aptamères a été fabriqué pour détecter le diclofénac, un anti-inflammatoire fréquemment présent dans l'environnement.

Premièrement, des sels d'éthynyl diazonium avec des groupes protecteurs alkylsilyl sont électrodéposés sur la surface de l'électrode de carbone. L'utilisation de groupes protecteurs empêche l'attachement des radicaux phényles et permet la formation d'une monocouche mince et robuste. Ils induisent également un espacement contrôlé entre chaque noyau phényle qui dépend de la taille du groupe protecteur (2). Une étape de déprotection est ensuite réalisée pour enlever les groupes silyles et générer une couche d'éthynylaryle réactive qui a le rôle d'ancrage pour l'aptamère. Grâce à la chimie click, les aptamères azido-fonctionnalisés sont immobilisés sur la surface par cycloaddition azide-alkyne catalysée par le cuivre. Le capteur final est incubé avec du diclofénac, ce qui détermine un changement dans la conformation spatiale de l'aptamère, entraînant une modification du signal électrochimique (Figure 1).

Le capteur électrochimique obtenu combine la robustesse de la monocouche d'éthynylaryl et la spécificité des aptamères pour offrir une alternative efficace aux méthodes analytiques standard lorsqu'il s'agit d'évaluer la qualité des eaux environnementales.

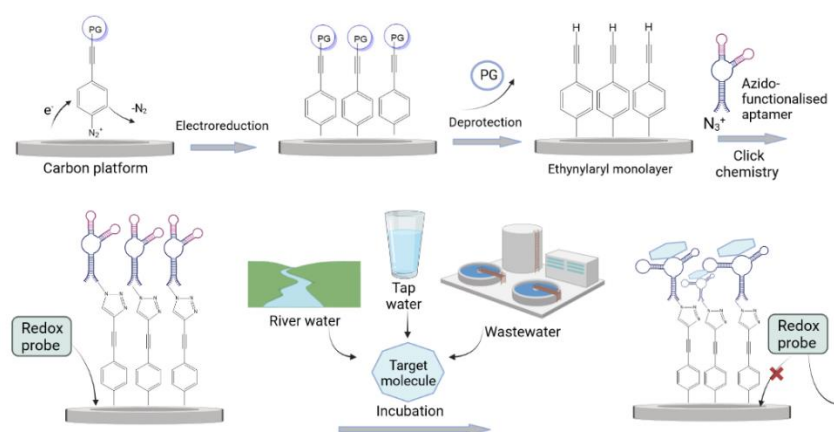


Figure 1. Schéma général du développement de l'aptacapteur par chimie click pour la détection de polluants environnementaux. Créé avec Biorender.com

### References

- (1) Krumer K. *Annu Rev Environ Resour.* **2010**, 35, 57-75.
- (2) Leroux YR, Hapiot P. *Chemistry of Materials.* **2013**, 25(3), 489-95.

## Electrochemical sensors of salicylic acid for plant stress monitoring: different preparation routes and electroanalytical methods

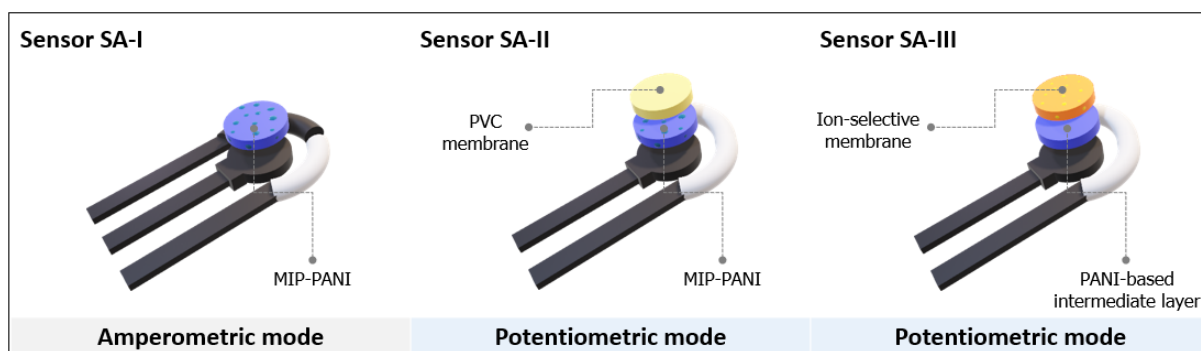
Ana Casanova, Christine Vautrin-UI

*ICMN Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures, UMR7374 - Université d'Orléans – CNRS, 1b rue de la Férollerie, 45071, Orléans Cedex 2, France*  
[ana.casanova-martinez@cnsr-orleans.fr](mailto:ana.casanova-martinez@cnsr-orleans.fr)

Phytohormones are plant signaling molecules closely related to responses to biotic (pathogens, herbivores or parasitic microorganisms) and abiotic (cold, drought, salinity, light or wounding) stresses. Salicylic acid (SA), one of these plant hormones, is an endogenous organic species that plays an important role in inducing plant tolerance to various kinds of stresses and is necessary for regulating plant growth and yield (1),(2). The basal levels of SA are ranging between 1.8 and 7.2  $\mu\text{M}$  and can increase up to 50  $\mu\text{M}$  with the advent of a relevant stress signal. Therefore, real-time monitoring of SA levels in plants in-field is of great interest.

As an alternative to traditional analyses that require partial or total destruction of plant tissue, the electrochemical sensors for plant diagnosis have been proven to be a promising tool due to their feasibility of being non-invasively implanted in aerial parts of plants (3).

In this study, the optimal fabrication of the electrochemical sensor for SA continuous monitoring is pursued. Different routes based on all-solid-state ion-selective electrodes and molecularly imprinted polymers (MIPs) are approached for its design (Scheme 1). SA sensors consist of 3-electrode system (amperometric mode) and electrochemically polymerize MIP-PANI, or 2-electrode configuration (potentiometric mode) modified through the layer-by-layer technique for the integration of selective capabilities towards SA detection are designed.



Schematic of the layer-by-layer preparation of SA sensors and their electrochemical methods.

Our findings reveal how these configurations of electrochemical sensors for salicylic acid modulate the sensitivity, selectivity, and long-term response of these detection platforms, breaking through as excellent precision agricultural tools.

### References

- (1) Bukhamsin, A.; Lahcen, A.A; De Oliveira Filho, J.; Shetty, S.; Blilou, I.; Kosel, J.; Salama, K.N. *Biosensors and Bioelectronics* **2022**, *214*, 114515.
- (2) Fan, C.-X.; Li, J.-H.; Yao, J.-P.; Liu, J.-J.; Wang, N.; Huang, L.; Wang, Z.-Y. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2023**, *415*, 1979–1989.



Journée d'Electrochimie 2024  
1<sup>er</sup> – 5 Juillet 2024  
Saint-Malo, France

(3) Ruiz-Gonzalez, A.; Kempson, H.; Haseloff, J. *Sensors* **2023**, *23*, 780.

## **Elaboration de capteurs électrochimiques de type *polymère à empreinte moléculaire (MIP)* pour l'analyse du *p*-aminophénol (PAP) – Applications à l'étude des cinétiques de bioremédiation en biopile et à la mise en évidence de l'apparition du PAP comme sous-produit de photodégradation du Crystal Violet (CV)**

Jean-Philippe Théodore SILGA<sup>a,b</sup>, Serge MBOKOU<sup>a</sup>,  
Fabrice BAKO<sup>b</sup>, Assia CHAOUCH-RAMDANE<sup>a</sup>, Corentin AGUESSE<sup>a</sup>,  
Mehri SHABANI<sup>a</sup>, Issa TAPSOBA<sup>b</sup> et Maxime PONTIE<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Univ. Angers, Faculté des Sciences, Groupe Analyses et Procédés (GA&P),  
2 Bd. Lavoisier, 49045 Angers cedex 01, France

<sup>b</sup>Laboratoire de Chimie Analytique, Environnementale et Bio-Organique (LCAEBiO), Dpt de  
Chimie, UFR/SEA, Univ. Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso

Contacts: [silga333@gmail.com](mailto:silga333@gmail.com) and [maxime.pontie@univ-angers.fr](mailto:maxime.pontie@univ-angers.fr)

**Résumé :** Le paracétamol (PCT) est un des AINS (anti-inflammatoire non-stéroïdien) les plus prescrits au monde. Le *p*-aminophénol (PAP) est son principal sous-produit de dégradation bactérienne. Le PAP est cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR) et perturbateur endocrinien. Sa limite de qualité dans les eaux de boisson est de 0,1 µg/L et sa limite de rejet dans les eaux usées est de 0,3 mg/L. Au regard de sa toxicité, il est indispensable de développer des outils analytiques sensibles et sélectifs pour son analyse dans les eaux. Dans ce travail, un capteur modifié par un polymère à empreinte moléculaire (MIP) a été développé pour l'analyse du PAP, en s'appuyant sur des travaux récents publiés sur la molécule de MNP (methyl-*p*-nitrophenol), le principal sous-produit de l'insecticide fénitrothion, interdit en Europe mais encore très usitée dans la lutte anti-acridienne en Afrique, [1]. L'élaboration du polymère a été obtenu par électropolymerisation de l'*ortho*-phenylènediamine en présence du PAP (qui joue le rôle de *template*). Les résultats obtenus montrent que le PAP présente un pic d'oxydation à +0,3 V /Ag/AgCl (Cl<sub>sat</sub>) ce qui correspond à son oxydation directe en 4-quinone-imine. Les paramètres impliqués dans la mise au point du MIP ainsi que les paramètres de la technique impulsionnelle de voltamétrie à ondes carrées ont été optimisés. En plus de la détermination du PAP dans l'eau du robinet et des eaux de surface, un procédé innovant de bioremédiation de cette molécule au sein d'une biopile fongique récemment mise au point [2] a pu être réalisé par notre capteur à PAP pour un *monitoring* facilité du polluant. Notre capteur a permis en particulier de déterminer la cinétique de dégradation du PAP en biopile et d'apporter la preuve de sa minéralisation totale, sans sous-produits CMR, en plus de permettre une production directe de courant électrique. D'autre part, des résultats préliminaires de photodégradation du Crystal Violet (CV), un colorant réfractaire présentant 3 cycles aromatiques, ont montré l'apparition du PAP comme principal sous-produit du CV. A ce stade la mise en évidence du PAP par notre capteur a permis de proposer un mécanisme de photodégradation du CV et d'autre part de montrer que la photodégradation n'était pas totale.

### **Références bibliographiques**

[1] Y.F. Bako, J.-P. Silga, S. Mbokou, I. Tapsoba M. Pontié, *J. Appl. Electrochem.* « *Molecular imprinted polymer modified carbon ultramicroelectrode for a selective detection of 3-methyl-4-nitrophenol and its bioremediation in a fungal microbial fuel cell* », 2024 (in press)

[2] M. Shabani, M. Pontié, *et al.*, *J. Appl. Electrochem* « *Biodegradation of acetaminophen and its main by-product 4-aminophenol by Trichoderma harzianum versus mixed biofilm of*

Journée d'Electrochimie 2024  
1<sup>er</sup> – 5 Juillet 2024  
Saint-Malo, France

Communication ORALE

*Trichoderma harzianum/Pseudomonas fluorescens in a fungal microbial fuel cell* », 2021,  
(51) 581- 596