

■ Documents recents publiés

BONNET, R. (2009) Evaluation du micro-capteur INTEGREAU de dosage par voie électrochimique des métaux Cd, Pb, Ni et Hg pour l'application de la Directive Cadre européenne sur l'eau – Chaîne de mesure de Métaux Lourds.

EL TALL, O., JAFFREZIC-RENAULT, N., SIGAUD, M. & VITTORI, O. (2007) Anodic stripping voltammetry of heavy metals at nanocrystalline boron-doped diamond electrode. *Electroanalysis*, 19, 1152-1159.

JAFFREZIC, N. (2009) Projet INTEGREAU: Développement d'un micro-système générique pour l'application de la Directive Cadre européenne sur l'eau - Chaîne de mesure de Métaux Lourds. IN RECHERCHE, A. N. D. L. (Ed.) Journées Ecotechnologiques 2009. Saint Malo (France), oral communication.

KHADRO, B. (2007) Methodologie de caractérisation et de validation d'un micro-capteur, application à un micro-capteur de matière organique. Master recherche Science de l'environnement Industriel & Urbain (SEIU). Villeurbanne (France), INSA de Lyon

KHADRO, B., NAMOUR, P., BESSUEILLE, F., LEONARD, D. & JAFFREZIC-RENAULT, N. (2008a) Enzymatic Conductometric Biosensor Based on PVC Membrane Containing Methyl Viologen/Nafion (R)/Nitrate Reductase for Determination of Nitrate in Natural Water Samples. *Sensors and Materials*, 20, 267-279.

KHADRO, B., NAMOUR, P., BESSUEILLE, F., LEONARD, D. & JAFFREZIC-RENAULT, N. (2009a) A novel conductometric sensor based on a PVC membrane containing nonactin for ammonium determination. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 89, 11-19.

KHADRO, B., NAMOUR, P., BESSUEILLE, F., LEONARD, D. & JAFFREZIC, N. (2009b) Validation of a conductometric bienzyme biosensor for the detection of proteins as marker of organic matter in river samples. *Journal of Environmental Sciences-CHINA* 21, 545-551.

KHADRO, B., SANTHA, H., NAGY, P., HARSANYI, G. & JAFFREZIC-RENAULT, N. (2008b) Comparison of the performances of conductometric microsensors for different technologies and designs of interdigitated electrodes. *Sensor Letters*, 6, 413-416.

LEGEAI, S., BOIS, S. & VITTORI, O. (2006) A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591, 93-98.

LEGEAI, S., SOROPOGUI, K., CRETINON, M., VITTORI, O., HEEREN DE OLIVEIRA, A., BARBIER, F. & GRENIER-LOUSTALOT, M. F. (2005) Economic bismuth-film microsensor for anodic stripping analysis of trace heavy metals using differential pulse voltammetry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383, 839-847.

MAALOUF, R., SOLDATKIN, A., VITTORIA, O., SIGAUD, M., SAIKALI, Y., CHEBIB, H., LOIR, A. S., GARRELIE, F., DONNET, C. & JAFFREZIC-RENAULT, N. (2006) Study of different carbon materials for amperometric enzyme biosensor development. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 26, 564-567.

MARRAKCHI, M., DZYADEVYCH, S. V., NAMOUR, P., KLEIMANN, P., MARTELET, C. & JAFFREZIC-RENAULT, N. (2005a) A microconductimetric biosensor for protein determination in rivers and sewers water. *International Conference on Materials Science and Engineering BRAMAT 2005*. Brasov (Roumanie).

MARRAKCHI, M., DZYADEVYCH, S. V., NAMOUR, P., MARTELET, C. & JAFFREZIC-RENAULT, N. (2005b) A novel proteinase K biosensor based on interdigitated conductometric electrodes for proteins determination in rivers and sewers water. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 111-112, 390-395.

MARRAKCHI, M., MARTELET, C., DZYADEVYCH, S. V., NAMOUR, P. & JAFFREZIC-RENAULT, N. (2007) An enzyme biosensor based on gold interdigitated thin film electrodes for water quality control. *Analytical Letters*, 40, 1307-1316.

MICHAUD, J.-C. (2005) Evaluation de micro-capteurs en vue de leur mise en place en rivière. Master Recherche Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain (SEIU), . Villeurbanne (France), INSA de Lyon.

NAMOUR, P., KHADRO, B., SARRUT, N. & JAFFREZIC, N. (2009) Développement d'un micro-système générique pour l'application de la Directive Cadre européenne sur l'eau: Chaîne de mesure de Métaux Lourds. Journées Electrochimiques 2009. Sinaia (Roumanie), oral communication.

NAMOUR, P., MARRAKCHI, M., DZYADEVYCH, S., RUYSSCHAERT, F., CHARLES, M. & JAFFREZIC-RENAULT, N. (2004) Optimization of biosensor based on interdigitated conductimetric electrodes for the determination of polluting flux in hyporheic zones. IN WORKSHOP, C. (Ed.) Louvain-la-Neuve (Belgium), oral communication.

SOROPOGUI, K., SIGAUD, M. & VITTORI, O. (2006) Alert electrodes for continuous monitoring of nitrate ions in natural water. *Electroanalysis*, 18, 2354-2360.

SOROPOGUI, K., SIGAUD, M. & VITTORI, O. (2007) A cobalt film electrode for nitrite determination in natural water. *Electroanalysis*, 19, 2559-2564.

ZHANG, Z., JAFFREZIC-RENAULT, N., BESSUEILLE, F., LEONARD, D., XIA, S., WANG, X., CHEN, L. & ZHAO, J. (2008) Development of a conductometric phosphate biosensor based on tri-layer maltose phosphorylase composite films. *Analytica Chimica Acta*, 615, 73-79.

ZHANG, Z., XIA, S., LEONARD, D., JAFFREZIC-RENAULT, N., ZHANG, J., BESSUEILLE, F., GOEPFERT, Y., WANG, X., CHEN, L., ZHU, Z., ZHAO, J., ALMEIDA, M. G. & SILVEIRA, C. M. (2009) A novel nitrite biosensor based on conductometric electrode modified with cytochrome c nitrite reductase composite membrane. *Biosensors and Bioelectronics*, 24, 1574-1579.

FICHE TECHNIQUE OTHU N° 12-2

Micro-capteurs pour l'évaluation de la qualité chimique des eaux



Résumé :

Une chimie de l'environnement propre à renseigner sur la qualité et le fonctionnement des hydrosystèmes doit s'adapter à leurs caractéristiques géomorphologiques et dynamiques. Pour cela nous devons développer des moyens d'investigation présentant les qualités suivantes : économiques afin de permettre la multiplication des mesures ; autonomes afin de limiter les coûts de maintenance ; rapides afin de suivre les événements transitoires, fiables et précis afin de garder la qualité des mesures actuelles et enfin non perturbateurs afin de ne pas modifier les teneurs autour du point de mesure. Si l'analyse en laboratoire permet le déploiement d'un large éventail de techniques analytiques autorisant le dosage précis d'analytes spécifiques, elle ne répond pas à ces exigences. D'où la nécessité de concevoir un nouveau type d'analyse de terrain. Le développement de micro-capteurs adaptés aux conditions de terrain, ouvre une voie innovante à la quantification des flux dans l'environnement.

L'objectif de cette fiche concerne la mise en œuvre d'une méthodologie de quantification analytique par micro-capteurs *in situ* de grandeurs physico-chimiques permettant l'établissement de chroniques de flux.

■ Cadre Général :

La surveillance de l'environnement constitue le premier pilier des politiques de gestion, de protection et de restauration des eaux de surface et des ressources souterraines des bassins versants. La DCE entre en application et va amplifier à terme le marché de la métrologie environnementale. Devant le coût prohibitif des analyses de laboratoire requises et les artefacts possibles lors de la séquence prélèvement-conditionnement-transport, il est nécessaire de concevoir de nouvelles stratégies de surveillance des milieux. Une des voies possibles passe par le déploiement d'instrumentations à bas coûts, d'acquisition de données de masses et d'outils de validation, de gestion et d'interprétation de ces données. Toutefois actuellement ce nouveau type d'instrumentation ne couvre pas encore la totalité des paramètres de la DCE, et cela ne sera sans doute pas encore le cas avant 2015, voire 2021. L'ampleur de ce défi métrologique demande la mobilisation de disciplines, trop peu souvent rassemblées en écologie aquatique. Sous la pression croissante de besoins tant réglementaires (DCE, LEMA) que cognitifs, (exploration du fonctionnement des hydro-systèmes), une des tendances lourdes de la chimie environnementale actuelle est d'évoluer vers la portabilité et le suivi *in situ* en continu d'un nombre croissant d'analytes nécessaires à la caractérisation et au suivi fonctionnel des milieux aquatiques.

La surveillance de la ressource en eau et des milieux naturels sera un enjeu environnemental majeur pour les années à venir, impliquant de très nombreux acteurs (collectivités territoriales, agences de bassin, organismes de contrôle, gestionnaires de stations de traitement, citoyens). En Europe, la DCE, et sa transposition en France la LEMA, imposent la connaissance et le suivi de 33 substances dites "prioritaires", ainsi que des substances de la liste définies à l'article R. 213-48-13 du Code de l'Environnement, avec pour objectif d'atteindre le bon état des masses d'eau pour 2015, date fixée par la DCE avec des objectifs précis et mesurables. L'obligation de résultats a remplacé l'obligation de moyens et la menace de lourdes sanctions financières sont envisageables en cas de non atteinte des objectifs en 2015. La réglementation impose la connaissance et le suivi des teneurs d'une liste de substances dites prioritaires avec pour objectif des concentrations inférieures aux NQE (bon état chimique) pour 2015.

La notion d'état écologique demande des avancées en hydrobiologie et écotoxicologie qui requièrent l'utilisation de métriques comparables, or actuellement des concentrations ponctuelles (analyses conventionnelles en laboratoire) sont confrontées avec des agencements biocénotiques, par nature intégrateurs. Enfin les événements polluants, singulièrement perturbateurs pour les biocénoses exposées sont généralement de nature transitoire et exigent une mesure à l'instant précis du pic de pollution, nécessitant la présence d'une instrumentation prête à mesurer.

■ Contacts :

Nicole JAFFREZIC¹, Philippe NAMOUR², Abdelhamid ERRACHID¹, Monique SIGAUD¹

¹ Université de Lyon, Laboratoire des Sciences Analytiques UMR CNRS 5180, Université Claude Bernard-Lyon 1, Bâtiment CPE, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex 1

² Cemagref, UR MALY, 3^{bis} Quai Chauveau, 69336 Lyon Cedex 09

■ Objectifs spécifiques de l'étude:

Définir et élaborer des capteurs de grandeurs physico-chimiques et biochimiques, adaptés aux métriques propres aux processus étudiés par l'OTHU, non perturbant, de faible coût et utilisables dans le milieu hyporhéique, permettant l'établissement de chroniques de flux. (débit x concentration)

■ Les avancées de l'OTHU : principaux résultats

La première phase du projet a été de définir les paramètres à mesurer et d'élaborer un cahier des contraintes propres à l'utilisation de capteurs en rivière, la seconde phase a consisté en la sélection des principes de mesure applicables. Les résultats de ces deux phases aboutissent au développement des micro-capteurs ci-dessous :

- 1- **Matière organique.** Ce micro-capteur utilise la mesure de la concentration des protéines comme estimateur indirect du taux de matière organique dans les eaux. Ce micro-capteur est fondé sur la mesure de la variation de conductivité induite par l'hydrolyse des protéines par un mélange de protéases. Le micro-biocapteur fondé sur le mélange de protéases, de conception et de réalisation simples, a montré de bonnes qualités de réponse, une stabilité dans le temps très satisfaisante (>1 mois) et une bonne sensibilité (Namour et al., 2004, Marrakchi et al., 2005a, Marrakchi et al., 2005b, Khadro, 2007, Marrakchi et al., 2007, Khadro et al., 2008b, Khadro et al., 2009b) ;
- 3- **Métaux lourds.** Concentration-extraction micro-fluidique et mesure voltampérométrique du Cd, Hg, Ni et Pb. Premier prototype avec électrode de carbone pâteux a démontré la validité du principe. L'électrode en carbone adamantin sur silicium (DLC), devrait nous permettre une plus grande sensibilité et une meilleure stabilité du système de mesure en milieu naturel. Ce travail est supporté par l'ANR, projet Intégreau (Legeai et al., 2005, Michaud, 2005, Legeai et al., 2006, Maalouf et al., 2006, El Tall et al., 2007, Bonnet, 2009, Jaffrezic, 2009, Namour et al., 2009).
- 4- **Nitrate.** Deux micro-capteurs en développement. L'un voltampérométrique sur électrode de palladium/cuivre (Soropogui et al., 2006) et l'autre conductimétrique sur polymère contenant la nitrate réductase (Khadro et al., 2008a) ;
- 5- **Nitrite.** Deux micro-capteurs en développement. L'un voltampérométrique sur électrode de cobalt/cuivre (Soropogui et al., 2007) et l'autre conductimétrique sur polymère échangeur de cations contenant la nitrite réductase (Zhang et al., 2009) ;
- 6- **Ammonium.** Micro-capteur conductimétrique sur film polymère contenant de la nonactine (Khadro et al., 2009a) ;
- 7- **Phosphate.** Micro-capteur conductimétrique enzymatique sur membrane réticulée contenant la maltos phosphorylase (Zhang et al., 2008).

Ces micro-capteurs publiés sont en attente d'intégration dans un dispositif de terrain adapté à les accueillir. Les micro-capteurs conductimétrique, validé en laboratoire sont en attente de la construction d'un conductimètre à détection synchrone (10kHz) de terrain.

■ Cadre d'utilisation

La disposition de micro-capteurs est un préalable indispensable au suivi de la dynamique de rejets transitoires de polluants. Nous pouvons attendre de la mise au point de micro-capteurs de nombreuses avancées, notamment :

- le suivi de la dynamique de rejet réelle transitoire
- la surveillance de bassin versant
- l'application elle-même qui vise à implanter ce réseau de micro-capteurs in situ, afin de réaliser des mesures en parallèle pour suivre dans le temps et l'espace l'évolution des flux polluants
- la mise en œuvre du système développé, c'est-à-dire l'organisation de plusieurs micro-(bio)capteurs en réseau pour dresser une cartographie en temps réel.
- L'alimentation de banque de données environnementales, apte à stocker et gérer des chroniques hydrauliques et physico-chimiques, et ouvrant la voie via de procédure de gestion et d'interprétation des chroniques de flux en flux-durée-fréquence

Toutefois, ce projet comporte des risques scientifiques et économiques, pour l'essentiel les suivants :

- le manque de sensibilité des micro-capteurs développés qui ne permettrait pas de détecter des variations suffisamment fines de la teneur en polluants (nous travaillons sur la possibilité d'utiliser un module de concentration) ;
- le manque de stabilité des capteurs qui obligerait à changer les éléments sensibles trop fréquemment ;
- Difficulté de trouver les moyens (matériel & thèses) de financer et étudier les différents prototypes (deux projets sont en cours de montage pour obvier à ce frein).

Un certain nombre de verrous technologiques sont déjà clairement identifiés et des projets sont en cours de montage afin de les lever dans le futur.

■ Développements futurs :

Le développement des micro-capteurs passe par la levée des verrous technologiques suivants :

- **Miniaturisation** : intégration des différents modules de laboratoire en un micro-système ;
- **Durcissement** : système résistant aux conditions environnementales et à l'encrassement ;
- **Communication** : développement de la technologie sans-fil, indispensable au déploiement d'un réseau de micro-capteurs dans les milieux aquatiques, gestion des flux de données générés ;
- **Autonomie** : diminuer la consommation énergétique et développer les possibilités d'alimentation in situ ;
- enfin **Eco-conception** : porter une attention particulière la dimension "éco-compatible" du matériel mis en place dans la rivière. Au réseau physique il convient d'ajouter une logistique assurant sa maintenance et sa gestion (e.g. : nettoyage, vérification, étalonnage, réparation), garante de la fiabilité des données. Cela implique la présence de personnels chargés de la maintenance du réseau si possible dans un esprit de démarche qualité.

■ Documents récents publiés :

BONNET, R. (2009) Evaluation du micro-capteur INTEGREGAU de dosage par voie électrochimique des métaux Cd, Pb, Ni et Hg pour l'application de la Directive Cadre européenne sur l'eau – Chaîne de mesure de Métaux Lourds.

EL TALL, O., JAFFREZIC-RENAULT, N., SIGAUD, M. & VITTORI, O. (2007) Anodic stripping voltammetry of heavy metals at nanocrystalline boron-doped diamond electrode. *Electroanalysis*, 19, 1152-1159.

JAFFREZIC, N. (2009) Projet INTEGREGAU: Développement d'un micro-système générique pour l'application de la Directive Cadre européenne sur l'eau - Chaîne de mesure de Métaux Lourds. IN RECHERCHE, A. N. D. L. (Ed.) Journées Ecotechnologiques 2009. Saint Malo (France), oral communication.

KHADRO, B. (2007) Methodologie de caractérisation et de validation d'un micro-capteur, application à un micro-capteur de matière organique. Master recherche Science de l'environnement Industriel & Urbain (SEIU). Villeurbanne (France), INSA de Lyon

KHADRO, B., NAMOUR, P., BESSUEILLE, F., LEONARD, D. & JAFFREZIC-RENAULT, N. (2008a) Enzymatic Conductometric Biosensor Based on PVC Membrane Containing Methyl Viologen/Nafion (R)/Nitrate Reductase for Determination of Nitrate in Natural Water Samples. *Sensors and Materials*, 20, 267-279.

KHADRO, B., NAMOUR, P., BESSUEILLE, F., LEONARD, D. & JAFFREZIC-RENAULT, N. (2009a) A novel conductometric sensor based on a PVC membrane containing nonactin for ammonium determination. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 89, 11-19.