



## **Convention de partenariat ONEMA-Cemagref 2008**

*Domaine : Substances Polluantes*

*Action : 13 - Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques*

# Bulletin de veille bibliographique n°1 Micro-capteurs

Auteur : P. Namour

UR QELY : Laboratoire d'analyses physico-chimiques des  
milieux aquatiques

### **Groupement de Lyon**

3 bis quai Chauveau - CP 220

69336 LYON cedex 09

Tél. 04 72 20 87 87 - Fax 04 78 47 78 75

*décembre 2008*



## **Avant-propos**

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2008 dans le cadre du partenariat ONEMA – Cemagref 2008, au titre de l'action 13 « Développement et optimisation des méthodes physico-chimiques » du domaine « Substances polluantes ».

---

|                             |                                                                                                                                                                                                                           |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Action n°</b>            | <b>5.3</b>                                                                                                                                                                                                                |
| <b>Titre</b>                | <b>Développement d'outils innovants de prélèvement et d'analyse</b>                                                                                                                                                       |
| <b>Domaine</b>              | Axe chimie AQUAREF                                                                                                                                                                                                        |
| <b>Thème</b>                | Méthodes et technologies innovantes de prélèvement et d'analyse                                                                                                                                                           |
| <b>Missions<br/>AQUAREF</b> | Afin de répondre aux futures exigences de la DCE, développer, harmoniser et transférer des outils innovants de prélèvement et d'analyse pour l'identification et la quantification des substances chimiques dans les eaux |

Bulletin de veille n°1 micro-capteurs

(1<sup>er</sup> semestre 2008)

## Notes liminaires

### Périmètre de cette synthèse

Une des tendances lourdes de la chimie environnementale actuelle est d'évoluer vers la portabilité et le suivi en continu d'un nombre croissant d'analytes nécessaires à la caractérisation et au suivi fonctionnel des milieux aquatiques. Ce but peut être atteint soit par une miniaturisation des appareils de quantification de laboratoire, visant à atteindre des micro-systèmes, c'est le concept de "lab on a chip". Cette première approche est hors du périmètre de cette synthèse. La seconde approche consiste à développer des micro-capteurs chimiques. Cette synthèse porte précisément sur ce dernier type de système de mesure en continu appliqué aux systèmes aquatiques continentaux.

Nous avons pris en compte les publications ex post la date de publication du rapport synoptique Swift (décembre 2006). Cette revue couvre donc la période s'étendant de janvier 2007 à juin 2008.

Pour la période antérieure à cette date, signalons l'ouvrage de Buffle & Horvai (2000) principalement centré sur les recherches encore nécessaires pour développer des systèmes prototypes et pointant le très faible nombre de capteurs chimiques suffisamment robustes pour une utilisation en routine sur le terrain. Indiquons également les synthèses de Dickert & Lieberzeit (2000) dans *Encyclopedia of Analytical Chemistry* et de Taillefert *et al* (2000) qui donnent un résumé synoptique des capteur chimique jusqu'en 1999. Signalons des articles récents couvrant spécifiquement des domaines particuliers comme ceux de (Wolfbeis 2006) sur les optrodes, d'(Amine *et al.* 2006) sur les bio-capteurs enzymatiques, de (Gupta 2005), de (Hanrahan *et al.* 2004) et de (Honeychurch & Hart 2003) sur le suivi de métaux à l'aide de micro-capteurs électrochimiques. En ce qui concerne les bio-capteurs, c'est-à-dire dont le récepteur est un élément biologique, l'article de (Rodriguez-Mozaz *et al.* 2006) dresse un tableau très complet des bio-capteurs possibles publiés, mais encore, pour la grande majorité sinon la totalité de ces bio-capteurs, les essais de terrain se limitent à l'eau distillée ou aux solutions tampons et dans le meilleurs des cas nécessite une préparation de l'échantillon (dilution, tampon, conductivité ou pH ajusté, ajout de produits). A noter enfin l'article de (Ho *et al.* 2005) traitant sur les besoins de surveillance en continu dans l'environnement. Cette analyse est fondée sur la réglementation des Etats-Unis d'Amérique, mais ses conclusions et les besoins identifiés dépassent largement le continent américain.

Il ressort de ces synthèses un très faible nombre, pour ne pas dire une totale absence, de publication portant sur des capteurs validés sur le terrain, si l'on excepte les électrodes ion-sélectives (ISE type électrode de pH) déjà commercialisées. La raison des difficultés de ces micro-capteurs à franchir le cap du terrain est certainement due à la complexité du milieu naturel et au changement abrupt de matrice

lors de pics de pollution (déversement d'orage par exemple), ainsi qu'à l'activité microbiologique qui conduit à un encrassement des surfaces sensibles.

Notre synthèse décrit donc les micro-capteurs, testés sur des échantillons d'eau réelle ou dans l'environnement aquatique entre début 2007 et la date de parution de cette synthèse.

### Paramètres suivis

Cette synthèse bibliographique porte sur les substances dites prioritaires (33 substances de l'annexe X et les 8 substances de l'annexe IX de la DCE.

### Typologie retenue

Une recherche sur WOS, croisant les mots clefs "sensor\*" et "river\*", donne plus de 2000 citations pour la période janvier 2007 à juin 2008. cette recherche révèle également un glissement sémantique, le terme de capteur (ou sensor) devient ambigu. Certains chercheurs utilisent le terme de capteur pour les dispositifs passifs d'accumulation d'analytes : "capteur passif". Aussi avons-nous restreint le terme de micro-capteur aux :

***dispositifs compacte, miniaturisés et optimisés pour répondre en temps réel à la présence d'un analyte spécifique.***

Donc un micro-capteur est clairement distingué des systèmes analytiques de type micro-fluidique, incorporant des étapes de préparation, séparation et d'ajouts de réactifs spécifiques. Poursuivons dans la terminologie avec certains micro-capteurs jetables qui ne peuvent pas être rapidement régénérés de façon reproductible, ils seront nommés : micro-capteurs jetables.

Dans l'absolu il existe deux grandes façons de classer des capteurs physico-chimiques pour l'environnement. Nous avons classé cette abondante production selon la typologie suivante :

- 1) principe de mesure
- 2) analyte mesuré.

Pour des raisons opérationnelles, nous avons retenu cette dernière classification : l'analyte constitue la clef d'entrée des demandeurs d'analyses.

Dans un second temps, un micro-capteur (sonde, détecteur ou électrode) étant fondamentalement constitué d'un **récepteur** ou couche sélective dont les propriétés physico-chimiques changent en présence de l'analyte recherché ; et d'un **transducteur** qui transforme ce changement physico-chimique en un signal électrique susceptible de traitements, nous avons séparé les capteurs présentés en grandes technologies ou mode de transduction : électrochimique et optique, voire piézoélectrique et thermique.

Les publications seront donc présentées dans la suite de la synthèse, selon le classement suivant : d'abord l'analyte mesuré puis quand plusieurs technologies sont employées nous les regroupons celles de même type. Enfin nous avons centré cette synthèse principalement les micro-capteurs au stade de validation sur le terrain, c'est à dire les systèmes ayant franchi la porte du laboratoire et pouvant acquérir des données sur le terrain sur une période d'au moins un mois.

Toutefois nous mentionnerons les développements de laboratoire qui nous semblent suffisamment avancer pour passer prochainement au stade des tests de terrain. Nous n'aborderons que succinctement leur mécanisme de fonctionnement quand celui-ci aide au choix du capteur. Ainsi il est important de distinguer les récepteurs dont la vitesse d'équilibre est limitée par diffusion de l'analyte, en cas de consommation de l'analyte lors de la détection la réaction n'atteindra jamais l'équilibre mais une sorte de régime permanent ou d'état stabilisé (*steady state*). Aussi les critères d'analyse des publications seront les limites de détection, la gamme de mesure, les milieux investigués, la sélectivité, la robustesse et la maîtrise de l'encrassement, la formation de biofilms sur les surfaces actives du capteur étant un des principaux problèmes à résoudre dans le milieu naturel, pour ne pas parler des eaux usées.

### **Définitions utilisées dans le tableau récapitulatif**

Le degré d'avancement du micro-capteur au laboratoire et sur le terrain, reporté dans le Tableau 3, est suivi selon les critères suivants :

#### ***Au niveau du développement laboratoire***

1. Testé labo : l'article donne des limites de détection ou de quantification, la linéarité. Le micro-capteur a été testé sur des eaux de rivières sans que le protocole reprenne les normes actuelles de validation.
2. Validé labo : le fonctionnement du micro capteur a été déterminé en labo selon la norme NF EN ISO 15839 ou équivalent c'est-à-dire selon les critères suivants :
  - a. linéarité testée sur au moins 7 points étalons également répartis sur le domaine de travail du micro-capteur, (n= 5) ;
  - b. limites de détection ou de quantification sont respectivement 3 fois et 10 fois l'écart type sur la plus faible valeur (n=6) ;
  - c. répétabilité doit porter sur deux étalons (20% et 80% du domaine) subissant la totalité des mêmes conditions de mesure (n=6) ;
  - d. temps de réponse moyen avec son écart type (n=6), l'objectif étant d'atteindre une fréquence de 1Hz (des temps d'intégration supérieurs pouvant ensuite être définis)
  - e. mesure de la dérive à court terme (perte de sensibilité exprimée en % par 24h avec n=6)
  - f. évaluation de l'effet mémoire pour des concentrations saturantes (n=6)
  - g. la spécificité est testée par la méthode des ajouts dosés sur 10 concentrations couvrant la totalité du domaine de mesure, quantification des effets interférents sur deux étalons (20% et 80% du domaine)

#### ***Au niveau du développement terrain***

Terrain porte sur la totalité de la chaîne de mesure : du micro-capteur à la station d'acquisition des données. Les critères à évaluer sont les suivants :

1. Durci : le système doit être "durci", c'est-à-dire adapté aux conditions de terrain et transportable. L'article devra donner les informations suivantes :
  - a. Dimensions et poids du système complet (transmission incluse)
  - b. Étanchéité du système à l'eau
  - c. Température de travail
  - d. Alimentation en énergie
2. Validé terrain : le système complet a été validé sur le terrain selon la norme ISO 15839 ou équivalent en ajoutant les critères suivants :

- a. Dynamique du signal
  - b. mesure d'au moins 30 couples de valeurs (micro-capteur – méthode référence)
  - c. dérive à long terme (perte de sensibilité exprimée en % pour 24h)
3. Utilisé terrain : l'article rapport une utilisation sur le terrain et la production de chronique de mesures. Les critères suivis sont :
  - a. La vitesse d'encrassement (biofouling) du micro-capteur
  - b. Durée de disponibilité effective du système pour la mesure

Le Tableau 3 récapitule l'état d'avancement des micro-capteurs publié. Quand les tests ont été réalisés selon les critères mentionnés ci-dessus le capteur est considéré comme validé (exprimé par une croix dans la case correspondante), quand une valeur est mentionnée dans l'article sans que les conditions d'acquisition soient clairement données, la validation est considérée comme douteuse (un ? exprime ce doute).

## **Livres et articles de synthèse**

Notons plusieurs articles de synthèse parus en 2007 et début 2008. Celle de (Johnson *et al.* 2007), centrée principalement sur l'océanographie, recadre bien les problèmes posés par l'échantillonnage ponctuel de systèmes dynamiques comme les rivières. Cette méthode d'échantillonnage est inadaptée à la caractérisation de processus qu'ils soient épisodiques ou de fréquences bien définies, aussi, les auteurs insistent-ils sur la nécessité de mesures à hautes fréquences et continues dans le temps, ainsi que sur l'obligation de tenir compte des variations spatiales. Ils déplorent également l'absence actuelle, pour la plupart des éléments chimiques intéressant le chimiste environnementaliste, de capteurs simples capables d'opérer sans dérive sur de longues périodes et suffisamment sélectifs en sensibles.

La synthèse de (Bosch *et al.* 2007) parue dans *Sensor*, traitant de l'utilisation des micro-biocapteurs optiques principalement dans des applications biologiques. Notons toute fois une section consacrée au dosage des métaux via des cellules ou des enzymes immobilisées ; et des micro-biocapteur détectant les PCB ou des pesticides via des anticorps immobilisés sur des fibres de silice.

Citons aussi la synthèse de (Lieberzeit & Dickert 2007) consacré aux capteurs applicables à la chimie environnementale opérationnels sur le terrain ces cinq dernières années. Les auteurs concluent à la très faible littérature publiée sur des capteurs réellement opérationnels. Avec toutefois quelques percés dans le domaine des métaux avec le développement de prototypes optiques et électrochimiques simples et robustes adaptés aux conditions de terrains, qui permettent d'envisager de réels suivis de terrain dans un futur proche, et enfin l'article de (Reimers 2007) plus particulièrement centré sur l'usage des micro-électrodes de verre en océanographie.

## **Articles scientifiques**

### **Métaux**

La DCE retient que quatre métaux prioritaires : Cadmium, Plomb, Mercure, Nickel (UE 2000). Le grand avantage des microcapteurs est de mesurer les métaux uniquement sous leur forme ionique. C'est précisément ce que demandent les géochimistes et les écotoxicologues : mesurer les espèces métalliques, les procédures usuelles de dosage des métaux totaux ou dissous étant insuffisantes pour aborder des questions comme les cycles biologiques (bio-accumulation, bioconcentration, biodisponibilité et toxicité) ou géochimiques (transport, adsorption, précipitation et mobilisation) des métaux à l'état de traces. Les problèmes à résoudre sont la robustesse, la sélectivité et les limites de détection.

Tableau 1 : synthèse des concentrations limites supérieures ( $\mu\text{g/L}$ ) en éléments métalliques préconisées ou réglementaires dans les eaux douces. \* les valeurs de la colonne INERIS sont des PNEC avec pour référence les rapports suivants : Cd (INERIS 2005) ; Hg (INERIS 2006a) ; Ni (INERIS 2006b) ; Pb (INERIS 2003)

|    | Bon état chimique des eaux de surface |                 |                        | Eau potable                      |                          |
|----|---------------------------------------|-----------------|------------------------|----------------------------------|--------------------------|
|    | DCE<br>(UE 2008)                      | INERIS*<br>PNEC | SEQ-Eaux<br>(RMC 2003) | décret<br>2001-1220<br>(JO 2001) | SEQ eaux<br>souterraines |
| Cd | 0,08 – 0,25                           | 0,21            | 0,001                  | 5                                | 1                        |
| Hg | 0,05                                  | 0,24            | 0,007                  | 1                                | 0,5                      |
| Ni | 20                                    | 0,5             | 0,25                   | 20                               | 10                       |
| Pb | 7,2                                   | 5               | 0,21                   | 10                               | 5                        |

L'effort de recherche semble porter actuellement sur le dosage des métaux dans les eaux au moyen de micro-électrodes. Sur le premier semestre 2008, 21 articles portant sur les quatre métaux de la DCE ont retenu notre attention. Ils viennent en grande majorité de l'électrochimie à trois ou quatre exceptions près.

### Cadmium

Une dizaine d'articles traitent du dosage du cadmium dans l'eau. En majorité par voltamétrie à redissolution anodique, avec 4 articles (Betelu *et al.* 2007, Parat *et al.* 2007, Kokkinos *et al.* 2008, Yantasee *et al.* 2008), viennent ensuite deux articles par conductimétrie par Berezhetskyy, dont le récepteur étant soit une enzyme : la phosphatase alcaline (Berezhetskyy *et al.* 2008) ; soit une algue : *Chorella vulgaris* (Berezhetskyy *et al.* 2007) ; les trois derniers autres utilisent la voltamétrie à impulsion différentielle (El Tall *et al.* 2007, Zheng *et al.* 2007) ou une électrode sélective (Gupta *et al.* 2008).

Aucun de ces micro-capteurs n'est totalement validé en laboratoire, pour certains les linéarités ne sont pas données (Berezhetskyy *et al.* 2007, Berezhetskyy *et al.* 2008, Yantasee *et al.* 2008). Les limites de détection mesurées se tiennent et vont de 1  $\mu\text{g/L}$  (Berezhetskyy *et al.* 2007, Kokkinos *et al.* 2008, Yantasee *et al.* 2008) à plus de 5  $\mu\text{g/L}$  (Betelu *et al.* 2007, Berezhetskyy *et al.* 2008), avec une exception notable de (Parat *et al.* 2007) avec une limite de détection de 0,1  $\mu\text{g/L}$  pour leur électrode sur film de mercure et (Gupta *et al.* 2008) avec une limite de détection de 0,36  $\text{mg/L}$  pour leur électrode sélective.

Ces limites de détection sont encore trop élevées pour la surveillance des milieux aquatiques, pour mémoire la DCE préconise des concentrations dans les eaux douces allant de 0,08 à 0,25  $\mu\text{g/L}$  selon la minéralisation des eaux ; l'INERIS (INERIS 2005) publie un PNEC de 0,21  $\mu\text{g/L}$  et la valeur seuil du SEQ-Eau (RMC 2003), séparant les eaux de qualité optimale, va de 0,001 à 0,009  $\mu\text{g/L}$  selon la dureté des eaux. La seule technologie qui s'approche de ces valeurs utilise un film de mercure difficilement compatible avec un usage dans le milieu naturel.

### Mercur

Trois articles traitent du dosage du mercure par micro-capteurs. Un par redissolution anodique (Marcolino-Junior *et al.* 2007), et deux par spectrométrie : par absorption moléculaire (Khezri *et al.* 2008) ; et par fluorescence (Wang *et al.* 2008). Les limites de détection sont encore très élevées de 0,08  $\mu\text{g/L}$  (Khezri *et al.* 2008) à 1,2-1,3  $\mu\text{g/L}$  (Marcolino-Junior *et al.* 2007, Wang *et al.* 2008).

Seul le micro-capteur développé par (Khezri *et al.* 2008), validé selon les recommandations de la norme ISO 15839 (ISO 2006) peut être considéré comme validé en laboratoire et à connu un début de test de résistance à l'humidité et à la température. Ce micro-capteur est aussi le plus proche des limites de quantification demandées ou préconisées pour une application à la surveillance des milieux



aquatiques : la DCE fixe un seuil à 0,05 µg/L et la valeur seuil du SEQ-eau est de 0,007 µg/L (RMC 2003).

### **Nickel**

Seuls deux articles de la même équipe, traitent du dosage du nickel par électrodes interdigitées fonctionnalisées soit par une enzyme (Berezhetskyy *et al.* 2008), soit par une algue (Berezhetskyy *et al.* 2007). Les limites de détection sont très hautes pour l'électrode enzymatique (5 mg/L), en revanche, elles sont plus faibles pour l'électrode algale, avec une valeur limite de 1 µg/L cette électrode serait utilisable pour la surveillance de l'eau potable, une fois validée en laboratoire. Si l'électrode algale est adaptée à un suivi du nickel selon les normes de la DCE ou de potabilité (cf. Tableau 1), elle ne convient pas si nous appliquons des seuils plus exigeants comme ceux préconisés par l'INERIS ou le SEQ-Eau.

### **Plomb**

Une dizaine d'articles décrivent des micro-capteurs dosant le plomb dans les eaux, sept articles dosent le plomb par voie électrochimique et un par voie optique. Pour les premiers, là encore, la voltamétrie à redissolution anodique semble la technique privilégiée par les chercheurs (Betelu *et al.* 2007, Parat *et al.* 2007, Kokkinos *et al.* 2008) avec des limites de détection différant d'un ordre de grandeur : 1,7 µg/L pour le premier et 0,5 µg/L pour le second. (El Tall *et al.* 2007) et (Zheng *et al.* 2007) dosent le plomb par voltamétrie à impulsion différentielle avec des sensibilités identiques 1,2 µg/L pour le premier et 1,7 µg/L pour le second.

Notons deux publications présentant une approche conductimétrique toujours des mêmes auteurs par une enzyme (Berezhetskyy *et al.* 2008), soit par une algue (Berezhetskyy *et al.* 2007). Toutefois si l'utilisation de *Chlorella vulgaris* présente des limites de détection comparable aux autres techniques électrochimiques (LD 1 µg/L), l'utilisation d'une enzyme donne des résultats très nettement moins sensibles (40 mg/L).

La dernière méthode de dosage (Yantasee *et al.* 2008) consiste à concentrer le plomb sur des nanoparticules d'oxyde de fer complexe au DMSA et appliquer une voltamétrie à ondes carrées sur une électrode de travail électromagnétique. Cela donne des résultats comparables aux autres méthodes électrochimiques : limite de détection égale à 0,5 µg/L.

Enfin une dernière méthode utilise l'affaiblissement (*quenching*) de la fluorescence (365 nm/445 nm) d'un polymère polyfluorène substitué avec couronne éther (Yu *et al.* 2007). Mais les limites de détection atteintes sont encore insuffisantes pour un usage de surveillance du milieu aquatique : 1 mg/L.

### **composés organiques de synthèse**

Sur les 41 substances du tableau 1 de la circulaire du 13 juillet 2006 (MEDD 2006) 36 sont des substances organiques de synthèse, les 5 restantes étant des métaux (Cd, Ni, Pb et Hg) et un organo-étain. Cela traduit la préoccupation environnementale causée par ces substances. Ces composés organiques de synthèse peuvent être regroupés en grandes familles chimiques ou d'usage, nous avons : 17 pesticides, 10 solvants chlorés, 8 HAP et divers composés comme des alkyl-phénols, des détergents, polybromo-diphényl-éthers, un halogénure d'aryle et le benzène (cf. tableau en annexe).

Tableau 2 : synthèse des normes de qualité environnementales en moyenne annuelle (NQE-MA) pour les eaux de surface ( $\mu\text{g/L}$ ) ; SEQ-Eaux souterraines : valeur seuil délimitant la classe des Eaux de qualité optimale pour être consommées

|                 | Eaux superficielles |                        | Eau potable                      |                                         |
|-----------------|---------------------|------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|
|                 | DCE<br>(UE 2008)    | SEQ-Eaux<br>(RMC 2003) | décret<br>2001-1220<br>(JO 2001) | SEQ eaux<br>souterraines<br>(MEDD 2003) |
| Benzène         | 10                  | 0,5                    | 1,0                              | 0,5                                     |
| Chloroforme     | 2,5                 | 1,2                    | 100                              | 5                                       |
| Atrazine        | 0,6                 | 0,02                   | 0,1                              | 0,05                                    |
| Chlorfenvinphos | 0,1                 | 0,0003                 | 0,1                              | 0,05                                    |
| Chlorpyrifos    | 0,03                | 0,00005                | 0,1                              | 0,05                                    |
| DDTpp'          | 0,01                | 0,0002                 | 0,1                              | 0,05                                    |

Toutefois les publications scientifiques visant à la détection et au dosage de ces composés organiques de synthèse représentent une proportion beaucoup plus modeste de la littérature consacrée aux micro-capteurs. Pour le premier semestre 2008 nous n'avons dénombré que huit articles portant sur des composés organiques dans l'eau : trois sur les pesticides.

En ce qui concerne les pesticides nous avons trois publications. (Farre *et al.* 2007) dosent l'atrazine au moyen d'un immuno-capteur dont la limite de détection serait de 20 ng/L. (Hildebrandt *et al.* 2008) ont développé une électrode enzymatique mesurant la neurotoxicité (inhibition de l'acétylcholine estérase) présentant une limite de détection pour le chlorfenvinphos ou le chlorpyrifos de 2  $\mu\text{g/L}$ . enfin mentionnant l'article de (Mauriz *et al.* 2007) présentant un immuno-capteur optique permettant la détection de 15ng/L de *pp'*DDT.

Toutefois sur ces trois micro-capteurs seuls celui de (Hildebrandt *et al.* 2008) est près pour une validation sur le terrain ; les deux autres sont encore au stade du laboratoire et demandent des tests supplémentaires sur la dérive à court terme et la limite de quantification (Farre *et al.* 2007) et la répétabilité (Mauriz *et al.* 2007).

Le dosage du BTEX a été l'objet de deux publications par spectrométrie en moyen infrarouge par mesure directe de l'absorbance sur film de polymère de polydiméthylsiloxane. Les limites de détection du benzène dans l'eau vont de 1 mg/L (Lima *et al.* 2007) à plus de 5 mg/L (Silva *et al.* 2008). Cependant, ces deux articles ne traitent pas vraiment des micro-capteurs et constituent plus pour le moment d'un moyen d'analyse après adsorption sur capteurs passifs du type des SPME<sup>1</sup> ou SBSE<sup>2</sup>.

Un seul article traite de solvant chloré. Il s'agit du dosage du chloroforme, par spectrométrie d'impédance (Carvalho *et al.* 2007). La limite de détection pour le chloroforme dans l'eau est encore assez élevée (62  $\mu\text{g/L}$ ) et ce micro-capteur n'est encore qu'au stade de test en laboratoire.

## Conclusions

Comme nous venons de le voir, le nombre de publications portant sur des capteurs validés en laboratoire et près pour des tests sur le terrain est relativement faible. Cela tient principalement aux développements actuels de cette approche, dont la recherche est principalement concentrée au laboratoire. Elle n'a pas encore atteint le stade de développement technique. Aussi peu de données sont disponibles sur les propriétés opérationnelles de ces capteurs comme leur durée vie hors du laboratoire, la périodicité des maintenances sur site.

<sup>1</sup> SPME : Solid Phase Micro-Extraction

<sup>2</sup> SBSE : Stir Bar Sorptive Extraction

**Tableau 3 : récapitulatif de l'état d'avancement des micro-capteurs cités**

| polluant        | référence                |         | laboratoire |    |              |               |                    |             |        | terrain         |             |       |           |                   |                   |
|-----------------|--------------------------|---------|-------------|----|--------------|---------------|--------------------|-------------|--------|-----------------|-------------|-------|-----------|-------------------|-------------------|
|                 |                          |         | testé       |    |              |               |                    |             | validé | durci "terrain" |             |       | validé    |                   |                   |
|                 |                          |         | linéarité   | LD | répétabilité | temps réponse | dérive court terme | spécificité |        | humidité        | θ°C testées | poids | dynamique | control/référence | dérive long terme |
| Atrazine        | Farré et al.             | 2007    |             | ?  |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| benzène         | Lima et al.              | 2007    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| benzène         | Silva et al.             | 2008    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| benzène         | Albuquerque et al.       | 2005    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| chlorfenvinphos | Hildelbrandt et al.      | 2008a,b |             |    |              |               |                    |             |        |                 | 22-25°C     | 45g   |           |                   |                   |
| chloroforme     | Carvalho et al.          | 2007    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| chlorpyrifos    | Hildelbrandt et al.      | 2008a,b |             |    |              |               |                    |             |        |                 | 22-25°C     | 45g   |           |                   |                   |
| DDT             | Mauriz et al.            | 2006    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Cd II           | Parat et al.             | 2006    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Cd II           | Betelu et al.            | 2007    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Cd II           | El Tall et al.           | 2007    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Cd II           | Berezhetskyy et al.      | 2008    |             | ?  |              |               | ?                  |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Cd II           | Berezhetskyy et al.      | 2007    |             | ?  |              |               | ?                  |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Cd II           | Kokkinos et al.          | 2008    | ?           |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Cd II           | Yantasee et al.          | 2008    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Cd II           | Gupta et al;             | 2007    | ?           | ?  |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Cd II           | Zheng et al.             | 2007    | ?           | ?  |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Cd II           | Parat et al.             | 2007    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Hg II           | Marcoliono-Junior et al. | 2007    | ?           | ?  |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Hg II           | Khezri et al.            | 2008    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Hg II           | Wang et al.              | 2008    |             | ?  |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Pb II           | Parat et al.             | 2006    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Pb II           | Betelu et al.            | 2007    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Pb II           | El Tall et al.           | 2007    |             |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Pb II           | Berezhetsky et al.       | 2008    |             | ?  |              |               | ?                  |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Pb II           | Berezhetsky et al.       | 2007    |             | ?  |              |               | ?                  |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Pb II           | Kokkinos et al.          | 2008    | ?           |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Pb II           | Yantasee et al.          | 2008    | ?           |    |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Pb II           | Zheng et al.             | 2007    | ?           | ?  |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Pb II           | Yu et al.                | 2007    | ?           | ?  |              |               |                    |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Ni II           | Berezhetskyy et al.      | 2008    |             | ?  |              |               | ?                  |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |
| Ni II           | Berezhetskyy et al.      | 2007    |             | ?  |              |               | ?                  |             |        |                 |             |       |           |                   |                   |



## Références

- Amine, A., H. Mohammadi, I. Bourais, G. Palleschi. 2006. Enzyme inhibition-based biosensors for food safety and environmental monitoring. *Biosensors and Bioelectronics* **21**:1405-1423.
- Berezhetsky, A. L., C. Durrieu, N.-N. H., J. M. Chovelon, S. Dzyadevich, C. Tran-Minh. 2007. Conductometric biosensor based on whole-cell microalgae for assessment of heavy metal in wastewater. *23*:511-518.
- Berezhetsky, A. L., O. F. Sosovska, C. Durrieu, J. M. Chovelon, S. V. Dzyadevych, C. Tran-Minh. 2008. Alkaline phosphatase conductometric biosensor for heavy-metal ions determination. *ITBM-RBM* **29**:136-140.
- Betelu, S., C. Parat, N. Petrucciani, A. Castetbon, L. Authier, M. Potin-Gautier. 2007. Semicontinuous monitoring of cadmium and lead with a screen-printed sensor modified by a membrane. *Electroanalysis* **19**:399-402.
- Bosch, M. E., A. J. R. Sanchez, F. S. Rojas, C. B. Ojeda. 2007. Recent development in optical fiber biosensors. *Sensors* **7**:797-859.
- Carvalho, E. R., A. A. Correa, N. C. Filho, O. N. Oliveira Jr., H. L. Gomes, L. H. C. Mattoso, L. Martin-Neto. 2007. Detection of chloroform with a sensor array consisting of electrochemically deposited polythiophenes films: Processes governing the electrical response. *Sensor Letters* **5**:374-379.
- El Tall, O., N. Jaffrezic-Renault, M. Sigaud, O. Vittori. 2007. Anodic stripping voltammetry of heavy metals at nanocrystalline boron-doped diamond electrode. *Electroanalysis* **19**:1152-1159.
- Farre, M., E. Martinez, J. Ramon, A. Navarro, J. Radjenovic, E. Mauriz, L. Lechuga, M. P. Marco, D. Barcelo. 2007. Part per trillion determination of atrazine in natural water samples by a surface plasmon resonance immunosensor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**:207-214.
- Gupta, V. K. 2005. Potentiometric sensors for heavy metals - An overview. *Chimia* **59**:209-217.
- Gupta, V. K., A. K. Jain, R. Ludwig, G. Maheshwari. 2008. Electroanalytical studies on cadmium(II) selective potentiometric sensors based on t-butyl thiacalix[4]arene and thiacalix[4]arene in poly(vinyl chloride). *Electrochimica Acta* **53**:2362-2368.
- Hanrahan, G., D. G. Patil, J. Wang. 2004. Electrochemical sensors for environmental monitoring: Design, development and applications. *Journal of Environmental Monitoring* **6**:657-664.
- Hildebrandt, A., J. Ribas, R. Bragos, J. L. Marty, M. Tresanchez, S. Lacorte. 2008. Development of a portable biosensor for screening neurotoxic agents in water samples. *Talanta* **75**:1208-1213.
- Ho, C. K., A. Robinson, D. R. Miller, M. J. Davis. 2005. Overview of sensors and needs for environmental monitoring. *Sensors* **5**:4-37.
- Honeychurch, K. C., J. P. Hart. 2003. Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **22**:456-469.
- INERIS. 2003. *Plomb et ses dérivés*. INERIS.
- INERIS. 2005. *Cadmium et ses dérivés*. INERIS.
- INERIS. 2006a. *Mercure et ses dérivés*. INERIS.
- INERIS. 2006b. *Nickel et ses dérivés*. INERIS.
- ISO. 2006. norme NF EN ISO 15839: Qualité de l'eau, Matériel d'analyse/capteur direct pour l'eau, spécification et essais de performance. Pages 31 in. CEN.
- JO. 2001. Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles. *Journal Officiel de la République Française*:20381-20399.
- Johnson, K. S., J. A. Needoba, S. C. Riser, W. J. Showers. 2007. Chemical sensor networks for the aquatic environment. *Chemical Reviews* **107**:623-640.
- Khezri, B., M. K. Amini, A. R. Firooz. 2008. An optical chemical sensor for mercury ion based on 2-mercaptopyrimidine in PVC membrane. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*:1-8.
- Kokkinos, C., A. Economou, I. Raptis, C. E. Efstathiou. 2008. Lithographically fabricated disposable bismuth-film electrodes for the trace determination of Pb(II) and Cd(II) by anodic stripping voltammetry. *Electrochimica Acta* **53**:5294-5299.
- Lieberzeit, P. A., F. L. Dickert. 2007. Sensor technology and its application in environmental analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **387**:237-247.
- Lima, K. M. G., I. M. Raimundo Jr, M. F. Pimentel. 2007. Improving the detection limits of near infrared spectroscopy in the determination of aromatic hydrocarbons in water employing a silicone sensing phase. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **125**:229-233.
- Marcolino-Junior, L. H., B. C. Janegitz, B. C. Lourenc?o, O. Fatibello-Filho. 2007. Anodic stripping voltammetric determination of mercury in water using a chitosan-modified carbon paste electrode. *Analytical Letters* **40**:3119-3128.
- Mauriz, E., A. Calle, J. J. Manclus, A. Montoya, A. Hildebrandt, D. Barcelo, L. M. Lechuga. 2007. Optical immunosensor for fast and sensitive detection of DDT and related compounds in river water samples. *Biosensors & Bioelectronics* **22**:1410-1418.
- MEDD. 2003. *Système d'évaluation de la qualité des eaux souterraines SEQ - Eaux Souterraines, Rapport de présentation, Version 0.1 - Août 2003*.

- MEDD. 2006. Directive cadre européenne sur l'eau: Circulaire DCE 2006/16 : Document de cadrage pour la constitution et la mise en oeuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux douces de surface (cours d'eau, canaux et plans d'eau), Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Paris, 39p.
- Parat, C., L. Authier, S. Betelu, N. Petrucciani, M. Potin-Gautier. 2007. Determination of labile cadmium using a screen-printed electrode modified by a microwell. *Electroanalysis* **19**:403-406.
- Reimers, C. E. 2007. Applications of microelectrodes to problems in chemical oceanography. *Chemical Reviews* **107**:590-600.
- RMC. 2003. *SEQ-Eau : système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau (Version 2)*.
- Rodriguez-Mozaz, S., M. J. Lopez De Alda, D. Barcelo. 2006. Biosensors as useful tools for environmental analysis and monitoring. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **386**:1025-1041.
- Silva, A. M. S., M. F. Pimentel, I. M. Raimundo Jr, Y. M. B. Almeida. 2008. A PVC sensing phase for determination of BTEX in water employing mid-infrared spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **46**:39-44.
- UE. 2000. Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *Journal officiel des Communautés européennes*:1-73.
- UE, J. 2008. Position commune (CE) no 3/2008 du 20 décembre 2007 arrêtée par le Conseil, statuant conformément à la procédure visée à l'article 251 du traité instituant la Communauté européenne, en vue de l'adoption d'une directive du Parlement européen et du Conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau et modifiant les directives 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et 2000/60/CE. *Journal Officiel de l'Union européenne*:C71E/71-15.
- Wang, J., L. Huang, M. Xue, L. Liu, Y. Wang, L. Gao, J. Zhu, Z. Zou. 2008. Developing a novel fluorescence chemosensor by self-assembly of Bis-Schiff base within the channel of mesoporous SBA-15 for sensitive detecting of Hg<sup>2+</sup> ions. *Applied Surface Science* **254**:5329-5335.
- Wolfbeis, O. S. 2006. Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Analytical Chemistry* **78**:3859-3873.
- Yantasee, W., K. Hongsirikarn, C. L. Warner, D. Choi, T. Sangvanich, M. B. Toloczko, M. G. Warner, G. E. Fryxell, R. S. Addleman, C. Timchalk. 2008. Direct detection of Pb in urine and Cd, Pb, Cu, and Ag in natural waters using electrochemical sensors immobilized with DMSA functionalized magnetic nanoparticles. *Analyst* **133**:348-355.
- Yu, M., F. He, Y. Tang, S. Wang, Y. Li, D. Zhu. 2007. Non-ionic water-soluble crown-ether-substituted polyfluorene as fluorescent probe for lead ion assays. *Macromolecular Rapid Communications* **28**:1333-1338.
- Zheng, H., Z. Yan, H. Dong, B. Ye. 2007. Simultaneous determination of lead and cadmium at a glassy carbon electrode modified with Langmuir-Blodgett film of p-tert-butylthiacalix[4]arene. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **120**:603-609.