

Électrode à pâte de carbone modifiée par le *Phyllanthus amarus* pour la détection du plomb

De Serifou Matyla, B. Ehui Avo Bilé, O. F. Aristide Bertrand Koffi*,
Koffi Jules N'da, Teadouanka Luciano Loua

Laboratoire de Constitution et Réaction de la Matière, Université Félix HOUPHOUËT-BOIGNY de Cocody, Côte d'Ivoire

Reçu: 25 Juillet 2023 / Reçu sous sa forme révisée: 11 Octobre 2023 / Accepté: 23 Octobre 2023

Résumé:

Le plomb comme la plupart des métaux existe dans les matrices naturelles (eau et sol). Il fait partie des éléments traces métalliques (ETM) les plus toxiques tant pour l'environnement que pour l'homme. L'existence du plomb dans l'organisme sur une longue durée provoque des déficiences intellectuelles idiopathiques, des maladies cardiovasculaires et des pathologies rénales chroniques. Sa détection est donc indispensable afin de prévenir ces cas de maladie. Dans ce travail, il s'est agi de synthétiser un capteur électrochimique susceptible de détecter le plomb à l'état de trace. A ce titre, *Phyllanthus amarus* a été utilisé comme modificateur pour améliorer l'électroactivité de la surface d'une électrode à base de pâte de carbone graphite. Celle-ci a été caractérisée en présence du plomb en vue de le détecter par les méthodes électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées. Les influences du pH et de la concentration du Pb ont été étudiées. Des paramètres électrochimiques tels que la limite de détection et la limite de quantification ont été déterminées. L'électrode élaborée a montré une très bonne sensibilité pour la détection du plomb.

Mots-clés: Synthèse; Électrode modifiée; *Phyllanthus amarus*; Capteur électrochimique; Plomb.

Abstract:

Lead as most of metals exists in natural matrices (water and soil). It is one of the most toxic metallic trace elements (MTE) both for the environment and for human beings. The existence of lead in the body over a long period of time causes idiopathic intellectual deficiencies, cardiovascular diseases and chronic renal pathologies. Therefore, its detection is essential to prevent these cases of disease. In this work, an electrochemical sensor based on carbon paste electrode, has been synthesized to detect trace lead. *Phyllanthus amarus* has been used as modifier to improve electroactivity of the surface of the electrode. The modified carbon paste electrode has been characterized in presence of Pb using electrochemical methods such as cyclic

*Auteur correspondant:

Adresse e-mail: bofak175@yahoo.fr (O.F.A.B. Koffi)

voltammetry and square wave voltammetry. Influences of the pH and the amount of the lead have been studied. In addition, some electrochemical parameters such as detection limit and quantification limit have been determined. The elaborated sensor showed highly sensitive detection of the lead.

Keywords: Synthesis; Modified electrode; *Phyllanthus amarus*; Electrochemical sensor; Lead.

1 Introduction

La pollution peut être définie comme la diffusion dans l'environnement d'un produit potentiellement toxique ou de nature à perturber le fonctionnement d'un biotope. De ce fait, la présence des métaux ou éléments traces métalliques (ETM) dans notre environnement (eaux, sols, etc.) est considérée comme une pollution [1]. En effet, les ETM sont à l'origine de plusieurs pathologies (cancer, cassures d'ADN, infertilité, etc.) [2] et sont considérés comme un véritable problème de santé publique. A ce jour, une trentaine de ETM sont reconnus comme étant les plus toxiques et donc les plus dangereux. Au nombre de ceux-ci, se trouve le plomb [3, 4]. Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS), l'exposition au plomb a causé près d'un million de décès en 2019 [5]. Selon cette même organisation, il n'y a pas de concentration de plomb dans le sang qui soit sans danger et une fois dans l'organisme, le plomb peut migrer vers le cerveau, les reins, le foie et les os et s'accumuler au fil du temps. La présence du plomb dans l'organisme sur une longue durée provoque 30% des déficiences intellectuelles idiopathiques, 4,6% des maladies cardio-vasculaires et 3% des pathologies rénales chroniques dans le monde [5].

Une ingestion d'aliments contaminés en plomb peut provoquer chez l'enfant une anorexie sévère, des vomissements, des troubles comportementaux et une irritabilité tandis que chez l'adulte, on peut assister à des douleurs abdominales (coliques), à la constipation et à un

goût de métal dans la bouche [6]. Dans certains cas extrêmes, l'intoxication peut provoquer chez l'enfant et chez l'adulte des convulsions, le coma et la mort [3].

Au vu de ce qui précède, une action préventive s'avère indispensable afin d'éviter toute sorte de contamination au plomb. Dans ce sens, le présent travail porte sur la mise au point d'un dispositif électrochimique, susceptible de détecter à l'état de trace, le plomb. Ce dispositif est constitué d'une électrode à pâte de carbone modifiée par le *Phyllanthus amarus*. La voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées sont les principales méthodes utilisées dans ce travail.

2 Matériel et méthodes

2.1 Réactifs et solutions

Afin de débarrasser le milieu analytique de l'oxygène, l'azote a été utilisé pour un barbotage pendant une durée de 10 minutes [7].

La poudre de carbone graphite utilisée provient de la Société Aldrich. L'eau distillée a été utilisée pour préparer toutes les solutions.

L'électrolyte support utilisé est l'acide perchlorique (HClO_4) à 0,1 M avec une pureté de 72% et une masse molaire de 100,46 g/mol. Ce produit provient de Merck, Darmstadt et se présente sous forme d'une poudre blanche.

Le produit à détecter, c'est-à-dire le plomb, est obtenu à partir du nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), de pureté 99,5% et de masse molaire 331,21 g/mol. Ce produit provient de PANREAC et se présente sous forme liquide.

2.2 Matériel végétal

Phyllanthus amarus a été choisi comme modificateur. C'est une plante utilisée comme adjuvant thérapeutique. *P. amarus* est un Euphorbiacée très utilisé dans la médecine ayurvédique pour le traitement du diabète, des parasites intestinaux, des problèmes de reins, des cancers de foie et de la vessie, etc. [8, 9]. *Phyllanthus amarus* est une plante répandue aux Antilles, en Guadeloupe et en Afrique. Elle peut être utilisée sous forme d'infusion ou de décoction. Les feuilles fraîches de *P. amarus* sont présentées à la figure 1.

Les feuilles de *P. amarus* récoltées ont été séchées à l'air libre à l'abri des rayons solaires pendant plus de trois semaines. Une fois séchées, ces feuilles sont broyées dans un mixeur Jiasound. Après le broyage, les échantillons sont passés au tamis à mailles inférieures à 100 μm pour avoir une poudre très fine. C'est cette poudre qui est utilisée pour l'élaboration de l'électrode de travail.



Fig. 1. Feuilles de *Phyllanthus amarus*.

2.3 Appareillage

Les études électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat MiniEC2 type *plug and play* commandé par un logiciel (Dorado 2019) permettant l'acquisition des données. La contre électrode est un fil de platine enroulé. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé. Elle est mise dans un luggin capillaire dont l'extrémité est placée très proche de l'électrode de travail afin de réduire la chute ohmique [10]. L'électrode de travail est une électrode à pâte de carbone modifiée par le *Phyllanthus amarus* (EPC/Ph).

2.4 Méthodes et procédure analytique

Les méthodes électrochimiques utilisées dans ce travail sont la voltammétrie cyclique et la voltammétrie à ondes carrées. Différentes électrodes à pâte de carbone ont été élaborées avec différents pourcentages du modifiant (*P. amarus*), soit 5%, 7%, 10% et 15%. Les électrodes ainsi élaborées ont été caractérisées dans une solution de ferri-ferrocyanure.

Les voltammogrammes cycliques ont été réalisés dans une solution de KCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) contenant du ferri-ferrocyanure ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Le couple ferri-ferrocyanure a pour avantage l'échange d'un électron lors de la réaction redox. Ce transfert électronique se fait sans adsorption de l'espèce électroactive. La réaction du transfert électronique se produisant à l'interface électrode/solution est décrite par la réaction chimique suivante [11, 12] :



Où, $[\text{F}_e(\text{CN})_6]^{4-}$ est l'ion ferrocyanure et $[\text{F}_e(\text{CN})_6]^{3-}$ est l'ion ferricyanure.

L'électrode modifiée (EPC/Ph) a été caractérisée en présence du plomb. L'influence de

la concentration du plomb a été étudiée pour exprimer la variation de la densité de courant en fonction de la concentration du plomb. Cette variation devra permettre de calculer la limite de détection (LD) qui traduit la plus petite quantité de plomb que l'électrode de travail est capable de détecter avec une incertitude acceptable mais non quantifiée dans les conditions expérimentales. Ensuite, l'influence du pH a été étudiée en vue d'identifier le milieu dans lequel le capteur électrochimique élaboré est le plus efficace. La limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) ont été calculées en utilisant les expressions issues des travaux de Miller et Miller [13]. Il a été montré que la déviation standard du courant moyen (SD) déterminée lors de la mesure voltammétrique peut être estimée par l'équation (1). La limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) sont déduites de SD à l'aide des équations (2) et (3). La limite de quantification est la plus petite concentration de l'analyte pouvant être quantifiée, avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales.

$$SD = \frac{1}{(n-2)} \sum_{j=1}^n (i_j - I_j)^2 \quad (1)$$

$$LD = 3 \times \frac{SD}{\text{Pente}} \quad (2)$$

$$LQ = 10 \times \frac{SD}{\text{Pente}} \quad (3)$$

Où i_j est la valeur expérimentale du courant à la $j^{\text{ème}}$ manipulation et I_j la valeur correspondante calculée à la même concentration en utilisant l'équation de calibration.

n est le nombre de mesures effectuées; « Pente » est la pente de la courbe de calibration.

2.5 Électrodes

L'électrode de travail est réalisée au laboratoire à partir d'une tige en graphite extraite des piles Daniell de 1,5 V et un corps d'électrode

(résine isolante) contenant une cavité de section $S = 0,1256 \text{ cm}^2$.

Comme indiqué plus haut, la poudre de *P. amarus* a été ajoutée à la poudre de carbone graphite à différentes proportions en masse comprises entre 5% et 15%. A ce mélange, sont ajoutées 0,4 mL d'huile de paraffine (le liant) et quelques gouttes d'éthanol à 96% de pureté. La pâte ainsi obtenue est utilisée pour remplir la cavité du support. La tige en graphite extraite des piles Daniell assure le contact électrique avec la pâte. On obtient ainsi l'électrode de travail EPC/Ph. Elle est rincée à l'eau distillée, nettoyée et dégraissée à l'acétone avant d'être conservée à la température ambiante dans une salle avec soin pendant environ 24 heures. Enfin, un papier lisse (papier filtre) est utilisé pour polir la surface de l'électrode avant chaque usage.

3 Résultats et discussion

3.1 Modification de la surface de l'électrode à pâte de carbone par le *Phyllanthus amarus*

3.1.1 Choix du pourcentage de modifiant

La réponse du couple ferri-ferrocyanure sur les électrodes (Figure 2) montre un système réversible avec deux pics redox. Ce résultat a déjà été rapporté dans la littérature [14].

La représentation des courants de pics anodiques et cathodiques en fonction du pourcentage de modifiant (Figure 2a) montre que plus le pourcentage du *P. amarus* est élevé, plus le courant diminue. L'on note une augmentation du courant jusqu'à 5% (Figure 2b). Au-delà de cette valeur, les pics diminuent. Cette diminution pourrait s'expliquer par la saturation des sites

actifs, d'où une diminution de l'électroactivité. Ainsi, l'électrode avec 5% de modifiant sera retenue pour la suite des analyses.

3.1.2 Choix de l'électrolyte support

Le choix de l'électrolyte support est un facteur très important dans la détection électrochimique. De ce fait, les électrodes ont été

caractérisées dans différentes solutions : acide (HClO_4), neutre (KClO_4) et basique (NaOH). En milieu acide (HClO_4) et en milieu neutre (KClO_4), les voltammogrammes (Figure 3) montrent une meilleure stabilité de l'électrode avec un domaine d'électroactivité plus large qu'en milieu basique (NaOH). Le plomb sous sa forme métallique étant plus soluble en milieu acide qu'en milieu neutre [15, 16], notre choix a porté sur le milieu acide pour notre étude.

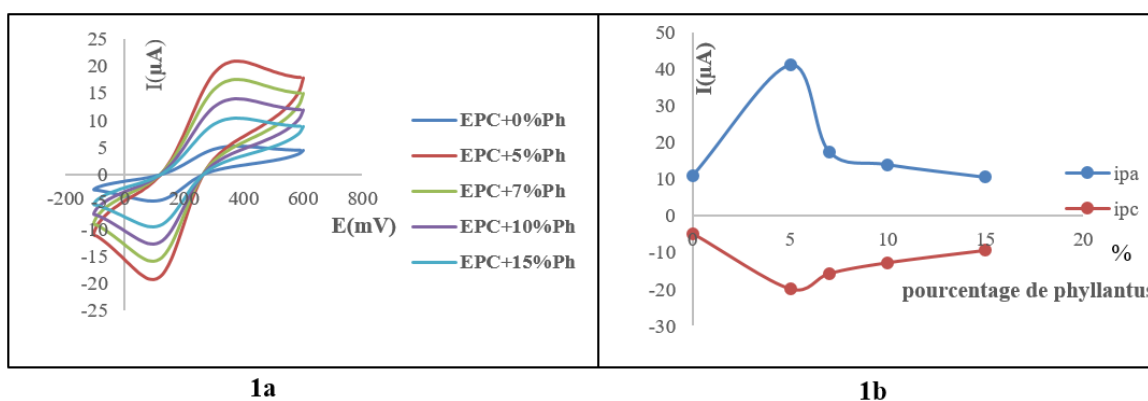


Fig. 2. Voltammogramme cyclique des électrodes modifiées à différents pourcentages de *P. amarus* dans le ferri-ferrocyanure (1a) ; Représentation des I_p en fonction du pourcentage de modifiant (1b).

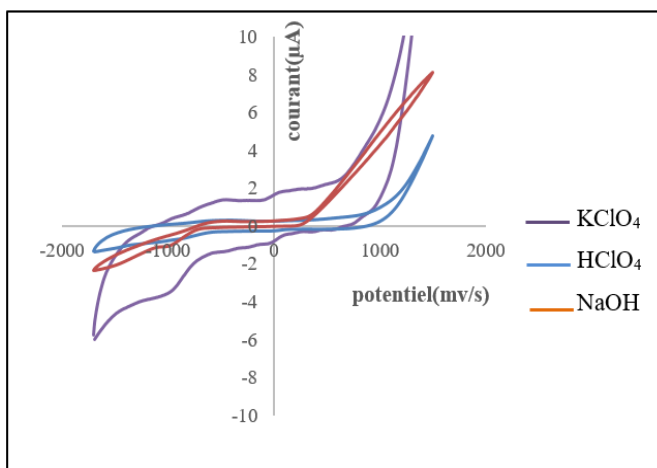


Fig. 3. Superposition des courbes voltamétriques de EPC/Ph, dans KClO_4 0,1 M, dans HClO_4 0,1 M, dans NaOH 0,1 M, CE platine enroulé, ER : ESM, $T=24,89$ °C.

3.1.3 Caractérisation par la voltammétrie cyclique de EPC mère et EPC/Ph

L'électrode modifiée avec 5% de *P. amarus* a été retenue dans ce travail (EPC/Ph). Pour s'assurer que la surface de l'électrode a été bel et bien modifiée par le *Phyllanthus amarus*, EPC mère (électrode non modifiée) et EPC/Ph ont été caractérisées par la voltammétrie cyclique.

La figure 4 montre les voltammogrammes cycliques de EPC et (EPC/Ph) dans un milieu électrolytique contenant HClO_4 (0,1 M). Les deux courbes ne sont pas superposables ce qui confirme que le *Phyllanthus amarus* a bien modifié la surface de l'électrode. Cette modification est traduite par une augmentation de la densité du courant.

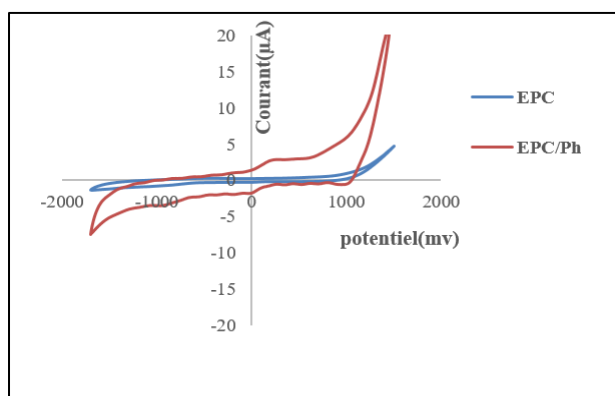
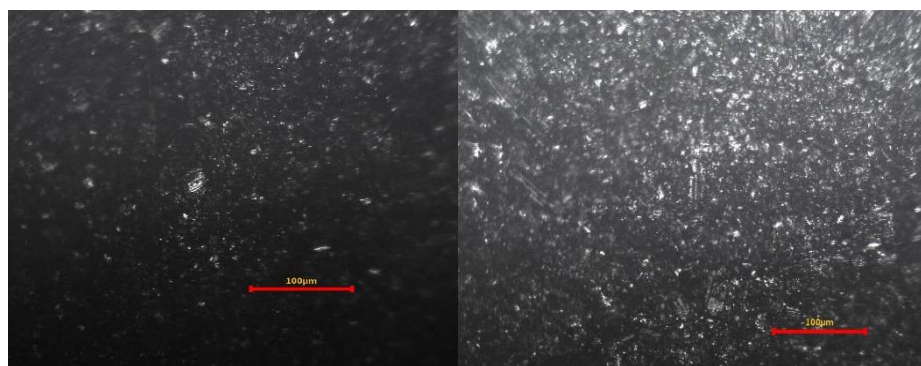


Fig. 4. Superposition des voltammogrammes de EPC et EPC/Ph dans HClO_4 0,1M, CE platine enroulé, ER : ESM, $T=24,89$ °C, $v = 100\text{mV/s}$, de -1,5 V à 1,5 V.



(a) Surface de EPC

(b) Surface de EPC/Ph

Fig. 5. Microscopie optique (grossissement 10/0,25)

(a) Electrode à pâte de carbone graphite (EPC)

(b) Electrode modifiée par le *Phyllanthus amarus* (EPC/Ph)

Les surfaces de l'électrode avant et après modification ont été photographiées à l'aide d'un microscope optique LEICA EZ4HD (Figure 5). La surface de l'électrode à pâte de carbone (EPC) observée au microscope optique (Figure 5a) permet d'entrevoir un mélange à structure non consolidée où les particules de graphite sont en contact et recouvertes d'une très fine pellicule de liant (la paraffine). Cela explique la faible résistance ohmique des électrodes à pâte de carbone [17].

Après la modification, la surface présente une structure particulière plus resserrée sous la fine couche du liant (Figure 5b). La modification de la surface de l'électrode à pâte de carbone par le *Phyllanthus amarus* se traduit également par l'apparition d'une coloration moins sombre.

3.2 Caractérisation électrochimique de EPC/Ph en présence du plomb

L'électrode modifiée (EPC/Ph) a été caractérisée en présence du plomb (2 μM). La figure 6 présente les voltammogrammes de l'électrode à pâte de carbone modifiée par le *Phyllanthus amarus* à blanc et en présence du plomb.

En présence du plomb, le voltammogramme montre au balayage aller, deux pics d'oxydation nommés (I) et (II) respectivement aux potentiels -896 mV et 781 mV. Le pic (I) pourrait correspondre à l'oxydation de Pb ($\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$) et le pic (II) à l'oxydation de Pb^{2+} ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 2e^-$). Lors du balayage retour, on note également deux pics de réduction nommés (I') et (II'), respectivement aux potentiels -1113 mV et 658 mV. Le pic (I') pourrait correspondre à la réduction de Pb^{2+} ($\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$) et le pic (II') à la réduction de Pb^{4+} ($\text{Pb}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$) [18].

3.3 Effet de la variation de la concentration du plomb

L'électrode modifiée (EPC/Ph) a fait l'objet d'une caractérisation électrochimique par la voltammétrie cyclique (figure 7) et la voltammétrie à ondes carrées (figure 8), en vue d'étudier l'influence de la variation de la concentration du plomb sur l'électrode. La concentration en Pb(II) varie de 0,00312 à 0,07 μM . L'intensité de chaque pic observé en balayage

aller et retour pour chaque voltammogramme cyclique est fonction de la quantité du plomb introduite dans la solution. Les densités de courant des pics d'oxydation et de réduction sur les voltammogrammes évoluent dans le même sens que l'augmentation de la quantité de plomb en valeur absolue car les densités de courants cathodiques diminuent. Au potentiel de -896 mV du cycle aller, on constate une augmentation des pics de courant de façon linéaire. Ces pics de courant observés au processus d'oxydation s'identifient aux ions Pb^{2+} selon l'équation $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$. Au balayage retour, au potentiel de -1113 mV, les pics correspondent à la réduction de Pb^{2+} selon l'équation $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$.

Le tracé des courbes des densités de courants de pics anodique et cathodique en fonction de la concentration de Pb(II) sont des droites de coefficients de détermination respectifs de 0,9895 et 0,9565 (Figure 9).

La courbe de calibration de l'électrode à pâte de carbone modifiée par le *Phyllanthus amarus* a été réalisée par la voltammétrie à ondes carrées avec des concentrations du plomb allant de 0 à $7 \cdot 10^{-9}$ mol/L dans la solution de HClO_4 à 0,1 M. La courbe obtenue est une droite (Figure 10) d'équation : $I_p = 233[\text{Pb}] + 195,93$, avec un coefficient de détermination de $R^2 = 0,9922$. La limite de détection est de $4,54 \cdot 10^{-10}$ mol/L et la limite de quantification est de $1,5 \cdot 10^{-9}$ mol/L.

La limite de détection de EPC/Ph est comparée à celles d'autres électrodes dans le tableau 1. Il en ressort que le capteur EPC/Ph est très sensible au plomb.

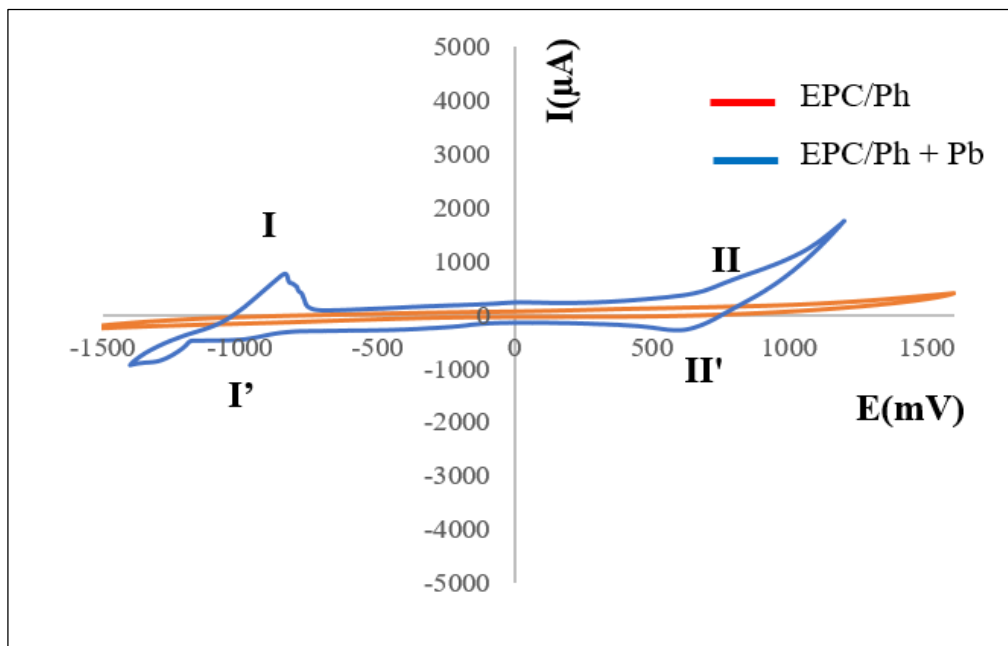


Fig. 6. Superposition des voltammogrammes de EPC/Ph à blanc et EPC/Ph en présence du plomb dans HClO_4 à 0,1mol/L, CE platine enroulé, ER : ESM, $T=24,89^\circ\text{C}$, $v = 100\text{mV/s}$, de -1500 mV à 1500 mV.

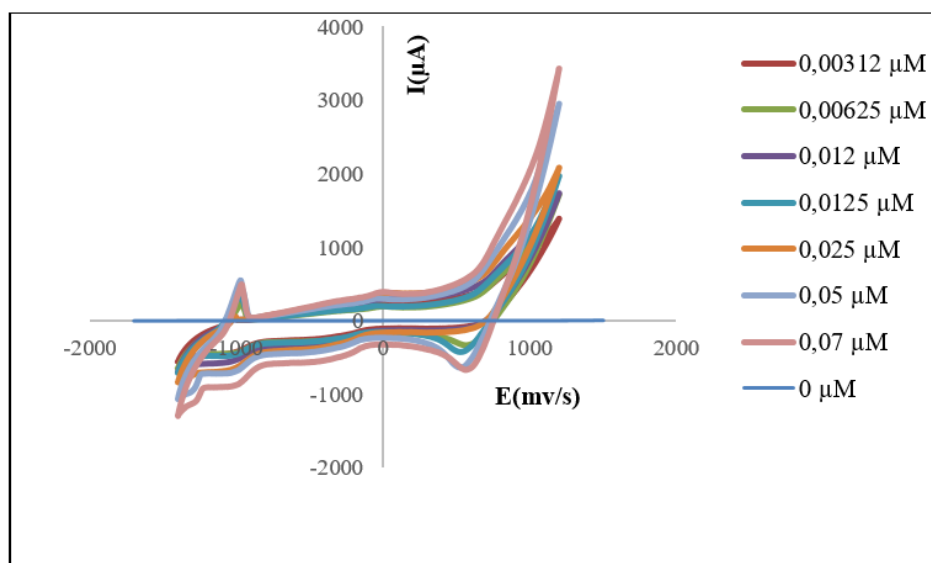


Fig. 7. Voltammogrammes cycliques de EPC/Ph à blanc et en présence du Pb à différentes concentrations dans HClO_4 à 0,1M, vitesse de balayage 100 mV/s.

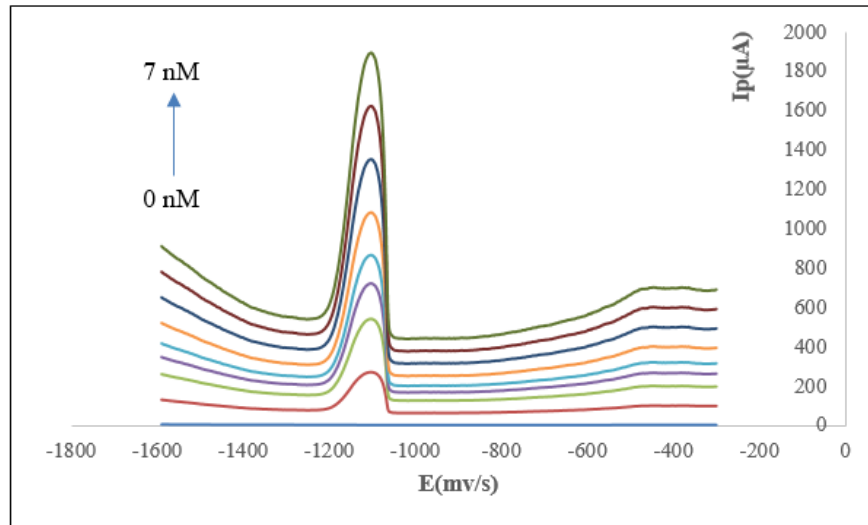


Fig. 8. Voltammogrammes à ondes carrées de EPC/Ph à blanc et en présence du Pb à différentes concentrations dans HClO_4 à 0,1 M ; $v = 100$ mV/s ; pas de potentiel (E_p) = 5 ms ; $f = 50$ Hz ; $A_m = 50$ mV.

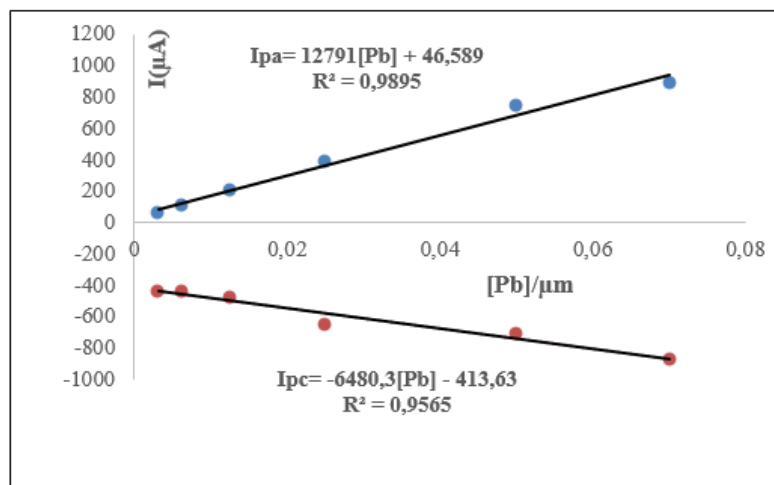


Fig. 9. Courbes de tendance des courants de pics anodiques en fonction de la concentration du Pb sur EPC/Ph.

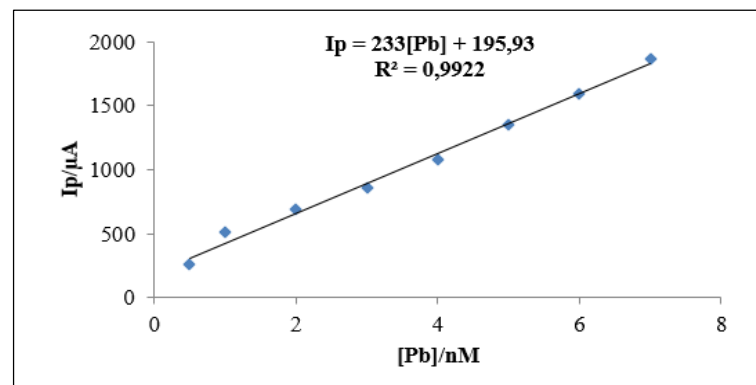


Fig. 10. Courbe de tendance des courants de pics anodiques en fonction de la concentration du Pb sur EPC/Ph.

Tableau 1

Limites de détection de quelques capteurs électrochimiques utilisés pour la détection du plomb.

| Électrode métallique | Limite de détection (mol/L) | Référence |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| Électrode à membrane composite de carboxyméthylcellulose Sn(IV) à base de PVC | 1.10^{-6} | [19] |
| Électrode de carbone Montmorillonite-bismuth | $1,8.10^{-9}$ | [20] |
| Carbone graphitique modifié avec de l'acide 4-amino salicylique | 9.10^{-8} | [21] |
| Electrode à pâte de carbone modifiée par le <i>Phyllanthus amarus</i> | $4,54.10^{-9}$ | Présent travail |

3.4 Influence du pH

L'influence du pH a été étudiée dans la gamme de pH allant de 2,4 à 6,89. Cette étude a été faite en vue d'identifier le milieu dans lequel l'électrode EPC/Ph développe une bonne électroactivité. La figure 11 donne les résultats issus de la caractérisation par la voltammétrie cyclique de EPC/Ph à différents pH.

Selon les résultats de cette étude, la détermination du Pb^{2+} est influencée par la valeur du pH du milieu analytique. On constate qu'au-delà du pH égal à 4,86, la densité de courant diminue (Figure 12). La densité de courant augmente avec l'augmentation du pH pour atteindre une valeur maximale égale à 4,86.

À des valeurs de pH plus élevées (qui tendent vers un milieu neutre et basique), les ions

métalliques sont partiellement transformés en composés peu solubles (hydroxydes) et sont moins disponibles pour l'adsorption à la surface de l'électrode [15, 22].

3.5 Reproductibilité

La reproductibilité du capteur élaboré pour la détection du plomb a été étudiée. Cinq électrodes (EPC/Ph) préparées dans les mêmes conditions ont été caractérisées en présence du plomb ($2 \mu\text{M}$). La figure 13 présente les résultats obtenus. On note une faible variation du courant pour les cinq mesures effectuées. Au vu de ces résultats, nous pouvons conclure que les résultats sont reproductibles.

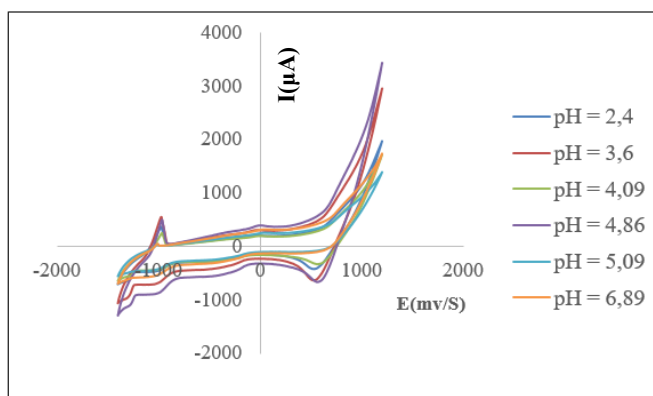


Fig. 11. Voltammogrammes cycliques réalisés en fonction du pH de la solution électrolyte HClO_4 à $0,1 \text{ mol/L}$ ($\text{pH}=2,4$), vitesse de balayage 100 mV/s ; CE platine enroulé, ER : ESM, $T=24,89 \text{ }^\circ\text{C}$, $v =100 \text{ mV/s}$, de -1500 mV à 1500 mV .

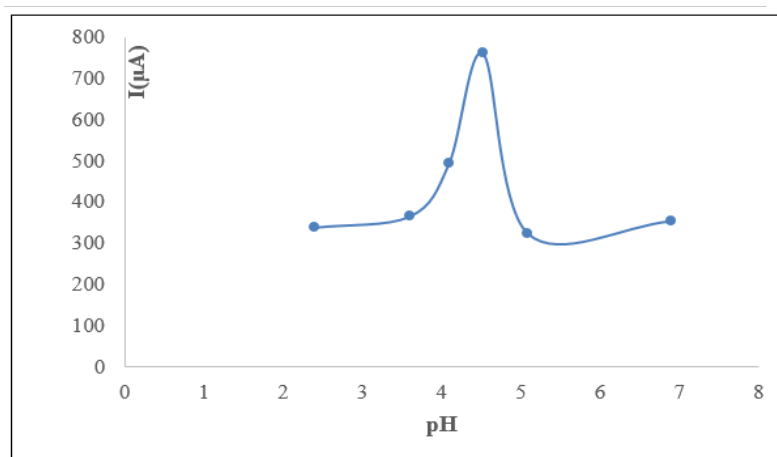


Fig. 12. Evolution du pic en oxydation en fonction du pH.

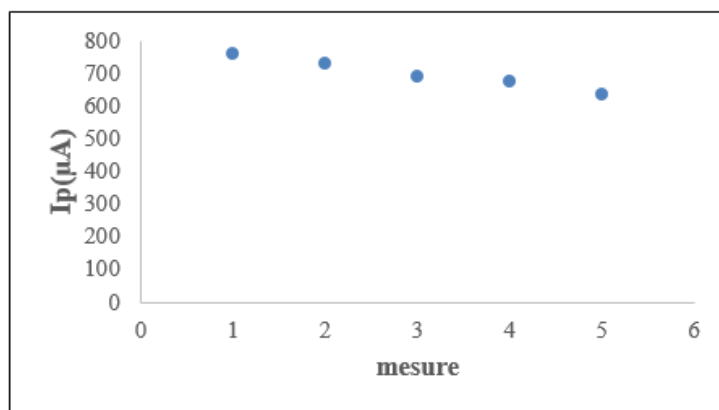


Fig. 13. Variation de la densité de courant des pics obtenus sur l'électrode EPC/Ph.

4 Conclusion

Il ressort de notre étude que le capteur élaboré, c'est-à-dire EPC/Ph, est capable de détecter le plomb avec une limite de détection de $4,54 \cdot 10^{-9}$ mol/L et une limite de quantification de $1,51 \cdot 10^{-9}$ mol/L. L'étude de l'influence du pH a montré que ce capteur électrochimique est efficace seulement en milieu acide. L'étude de l'influence de la concentration du plomb sur l'électrode de travail a montré que la densité de courant augmente linéairement avec les concentrations du plomb. Les résultats sont reproductibles. En perspective, nous comptons faire une application analytique de cette électrode dans le jus de

tomate. Cette application analytique va consister à ajouter du plomb à différentes concentrations dans le jus de tomate préparé et faire la caractérisation électrochimique de l'électrode. Ceci a pour objectif de tester la capacité de notre électrode à détecter le plomb dans un aliment. Nous comptons aussi modifier l'électrode par d'autres plantes, en vue d'améliorer sa limite de détection.

Références bibliographiques

- [1] O. Pourret, Jean-Claude Bollinger, Andrew Hursthouse, *Heavy Metal: a misused term*, Acta Geochimica (2021) 466-471.

- [2] C. Biney, A.T. Amuzu, D. Calamari, N. Kaba, L. Mbomé, H. Naheve, P.O. Ochumba, *Review of heavy metals in african aquatic environment*, Ecotoxicology and Environment Safety 28 (1994) 134-159.
- [3] R. Garnier, *EMC-Toxicologie pathologie 2* (2005) 67-8.
- [4] Bjorn Larsen, Ernesto Sanchez-Triana, *Global health burden and cost of lead exposure in children and adults: a health impact and economic modelling analysis*, The Lancet Planetary Health S2542-5196 (2023) 00166-3.
- [5] <https://www.who.int/fr/news-room/factsheets/lead-poisoning-and-health> (Consulté le 25 Avril 2023).
- [6] S. Shaimi, Moncef Idrissi, El khalil Ben Driss, Rachida Bencheikh Soulaymani, *Évaluation de l'exposition au plomb autour d'un site industriel contaminé au Maroc*, Elsevier Manson (2014) 8.
- [7] Koffi Jules N'DA, Bernadette EHUI AVO BILE, Olivier François Aristide Bertrand KOFFI, Teadouanka Luciano LOUA, De Serifou MATYLA, *Méthode électroanalytique pour la détection d'un perturbateur endocrinien, l'acide perfluorooctane*, RAMReS Sciences des Structure de la Matière 7(1) (2023) 37-47.
- [8] F.A. Coulibaly, B.N. Djyh, I. Doumbia, H.F. Yapi, A.J. Djaman, *Évaluation des marqueurs sériques enzymatiques du cœurchez les lapins traités par Phyllanthus amarus (Euphorbiacées)*, Phytothérapie (2010) 348-352.
- [9] Mélissa Matou, Sylvie Bercion, Patrick Merciris, Nicole Laurent Meyssonier, Etude de la composition chimique et du potentiel pharmacologique associé de Phyllanthus amarus Schum et Thonn. (1827) "Grenn anba fèy", Colloque International des Plantes (CIPAM), (2018), 9^{ème} édition.
- [10] Ollo KAMBIRE, Etude caractéristique des électrodes dans la contribution à l'étude électrochimique de la cinétique de dégagement du dioxygène et du dichlore sur diverses anodes métalliques préparées par voie thermique, Thèse de doctorat, N° d'ordre 1007/1016, Université Félix Houphouët Boigny, Côte d'Ivoire (2016).
- [11] C.A. McDermott, K.R. Kneten, R.L. McCreery, *Electron Transfer Kinetics of Aqueated $Fe^{+3/+2}$, $Eu^{+3/+2}$, and $V^{+3/+2}$ at Carbon Electrodes Inner Sphere Catalysis by Surface Oxides*, J. Electrochem. Soc 140(9) (1993) 2593-2599.
- [12] K.R. Kneten, R.L. McCreery, *Effects of redox system structure on electron-transfer kinetics at ordered graphite and glassy carbon electrodes*, Anal. Chem. 64(21) (1992) 2518-2524.
- [13] J.C Miller, J.N Miller, *Basic statistical methods for analytical chemistry Part I. statistics of repeated measurements*, Analyst 113 (1988) 1351-1356.
- [14] Adraoui Imane, El Rhazi Mama, M.M. Amine Aziz, Mariame Coulibaly, *Applications analytiques des films minces de mercure protégés par du fibrinogène pour la détermination du plomb et du cadmium dans des échantillons d'eaux usées et d'eaux de mer*, Afrique SCIENCE (2006) 263-284.
- [15] Y. Wei, R. Yang, J.-H. Liu, X.-J. Huang, *Selective detection toward Hg(II) and Pb(II) using polypyrrole/carbonaceous nanospheres modified screen-printed electrode*, Electrochimica Acta 105 (2013) 218-223.
- [16] N. Wang, M. Lin, H. Dai, and H. Ma, *Functionalized gold nanoparticles/reduced*

- grapheneoxide nanocomposites for ultrasensitive electrochemical sensing of mercury ions based on thymine-mercury-thymine structure*, Biosens. Bioelectron 79 (2016) 320-326.
- [17] V. Sharma, G.K. Jayaprakash, *fabrications of electrochemical sensors based on carbon paste electrode for vitamin detection in real samples*, J. Electrochem. Sci. Eng. (2022) 421-430.
- [18] S.K. Konan, K. Kouakou, K. Olo, L. Ouattara, *Detection of Lead(II) on a Boron-doped Diamond Electrode by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*, Chemical Science International Journal 30(7) (2021) 33-46.
- [19] L. Luo, R. Yang, J.-H. Liu, X.-J. Huang, *Détermination voltammétrique de Pb²⁺ et Cd²⁺ avec des électrodes en carbone montmorillonite bismuth*, Appl. Clay SCI 50 (2010) 154-157.
- [20] R.G. Kempegowda, P. Malingappa, *A covalently bulk modified electrochemical sensor: application to simultaneous determination of lead and cadmium at trace level*, Anal. Chim. Acta 728 (2012) 9-17.
- [21] C. Laghlimi, M. Smaini, E. Amine, M. Ennachte, C. Abdelilah, *Détermination de l'ammonium dans l'urine par l'électrode à pâte de carbone modifiée par l'EDTA*, Proceedings BIOSUNE'1 (2018) 36-42.
- [22] Tauseef A. Rangreez, Inamuddin, Mu Naushad, Hamid Ali, *Synthesis and characterisation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT : PSS) Zr(IV) monothiophosphate composite cation exchanger: analytical application in the selective separation of lead metal ions*, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 95(4) (2015) 1-13.