

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 08 Mai 1945 Guelma
Faculté des sciences et de l'ingénierie
Département de génie des procédés

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

Magister

Capteurs chimiques sélectifs pour la détection du zinc dans l'eau

Filière: Génie des Procédés
Option: Génie des Matériaux

Année 2010

Par

M^{elle} Rafiaa KIHAL

Ingénieur d'Etat en Génie des Procédés

Directeur de mémoire: Pr. Abed Mohamed AFFOUNE

Devant le Jury:

Président:	H. SATHA	Professeur	Université de Guelma
Rapporteur:	A. M. AFFOUNE	Professeur	Université de Guelma
Examineurs:	R. MERDES	Professeur	Université de Guelma
	M. E. H. BENHAMZA	Maître de Conférences	Université d
	A. NEMAMCHA	Maître de Conférences	Université d



A toute ma famille



Remerciements

En premier lieu, je remercie ALLAH pour tout.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de Guelma.

Je remercie tout particulièrement mon encadreur, Monsieur Abed Mohamed Affoune, Professeur à l'Université de Guelma, pour la confiance qu'il m'a témoigné et m'avoir apporté un appui constant au cours de ce travail, malgré son emploi du temps extrêmement chargé.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury: Mr H. Satha, Professeur à l'Université de Guelma, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. J'exprime ma profonde reconnaissance aux MM Dr. R. Merdes Professeur à l'Université de Guelma, M.E. H. Benhamza, Maitre de Conférences à l'Université de Guelma et chef de département de génie des procédés, eu au Mr A. Nemamcha, Maitre de Conférences à l'Université de Guelma et président du comité scientifique, d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Je remercie Dr. Benounis Messaoud Maitre de Conférences au Centre Universitaire de Khenchela pour son contribution, son aide et ses conseils précieux et sympathie.

Mes remerciements s'adressent à tous mes enseignants sans exception dans toutes mes étapes de mes études (Primaire, CEM, Lycée et Université).

Je souhaite également à remercier Mme Mahmoudi Ourida, Mr Chelaghmia Mohamed Lyamine, Mr Saihi Hacene, Mme Mrabet Nora et Mr Drabla Tahar, pour leurs conseils et solidarité.

Je ne peux manquer de remercier mes amis, en particulier Hassiba Rahal, Merikhi Razika et Belfragui Moufida pour les bons moments que nous avons passés et toute l'équipe du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de Guelma au sein duquel j'ai effectué mes travaux.

Enfin, Un grand merci de tout mon cœur à toute ma famille, en particulier mes ; tous qui me sont chers, pour m'avoir toujours soutenu et encouragé en tout momen dédie ce travail.



Table des matières

Liste des figures	i
Liste des tableaux.....	ii
Introduction générale.....	2

Chapitre I:

Capteurs chimiques

I.1. Introduction.....	5
I.2. Définition d'un capteur chimique	5
I.3. Constitution d'un capteur chimique	5
I.4. Principe de fonctionnement d'un capteur chimique	6
I.5. Avantages et inconvénients des capteurs chimiques.....	6
I.6. Différents types des capteurs chimiques.....	7
I.6.1. Capteurs de gaz	7
I.6.1.1. Capteurs électrochimiques à électrolyte solide	8
I.6.1.2. Capteurs à variation d'impédance	8
I.6.1.3. Capteurs à microbalance de quartz.....	8
I.6.1.4. Capteurs à onde acoustique de surface.....	9
I.6.1.5. Capteurs catalytiques.....	10
I.6.1.6. Capteurs à transistors à effet de champs (GASFET).....	10
I.6.1.7. Capteurs à fibre optiques.....	11
I.6.2. Capteurs ioniques sélectifs (ISEs)	12
I.6.2.1. Histoire des capteurs ioniques sélectifs.....	12
I.6.2.2. Définition d'un capteur ionique sélectif.....	14
I.6.2.3. Principe de fonctionnement des capteurs ioniques sélectifs.....	14
I.6.2.4. Classification des capteurs ioniques sélectifs	18
I.6.2.4.1. Capteurs pH en verre.....	18
I.6.2.4.2. Capteurs à membrane cristalline	19
I.6.2.4.3. Capteurs à membrane liquide	20
I.6.3. Capteurs à membrane polymérique ion-sélectives	21
I.6.3.1. Capteurs ion-sélectives conventionnelles	
I.6.3.2. Capteurs ion-sélectives à contact solide.....	
I.7. Caractéristiques des capteurs chimiques	



I.8. Domaines d'application des capteurs chimiques	25
I.9. Conclusion	27
I.10. Références bibliographiques.....	28

Chapitre II:

Membranes polymériques

II.1. Introduction	31
II.2. Définition d'une membrane.....	31
II.3. Composition d'une membrane polymérique.....	32
II.3.1. Matrice polymérique	32
II.3.2. Plastifiants.....	33
II.3.3. Ionophores.....	33
II.3.4. Additifs ioniques.....	34
II.4. Caractéristiques des membranes polymériques	35
II.4.1. Propriétés structurales	35
II.4.2. Propriétés mécaniques.....	35
II.4.3. Propriétés physico-chimiques	35
II.4.3.1. Capacité d'échange	35
II.4.3.2. Permselectivité	35
II.4.3.3. Conductivité électrique	36
II.4.3.4. Résistance électrique.....	36
II.4.3.5. Gonflement des membranes	36
II.4.3.6. Stabilité chimique et thermique.....	36
II.4.3.7. Exclusion ionique et potentiel de Donnan.....	36
II.5. Techniques de déposition de la membrane polymérique.....	38
II.5.1. Micro-goutte	38
II.5.2. Tournette (Spin-coating)	39
II.5.3. Trempage (Dip-coating).....	39
II.5.4. Mono-couches auto-assemblées (SAMs).....	40
II.6. Conclusion.....	41
II.7. Références bibliographiques	42



Chapitre III:

Mise en œuvre expérimentale

III.1. Introduction.....	48
III.2. Appareillages, réactifs et solutions.....	48
III.2.1. Appareillages	48
III.2.1.1. Potentiostat/Galvanostat.....	48
III.2.1.2. Description de la cellule électrochimique	49
III.2.1.3. Montage expérimental.....	50
III.2.2. Réactifs et solutions	51
III.3. Elaboration des capteurs chimiques	51
III.3.1. Capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée	52
III.3.1.1. Traitement de surface des électrodes de graphite	52
III.3.1.2. Activation chimique et fonctionnalisation de surface du capteur.....	52
III.3.2. Capteurs à base de membrane polymérique	52
III.3.2.1. Préparation des membranes polymériques.....	52
III.3.2.2. Elaboration des capteurs à base de membrane polymérique.....	53
III.3.3. Conditionnement des capteurs élaborés.....	54
III.4. Méthodes expérimentales.....	54
III.4.1. Voltampérométrie.....	54
III.4.2. Potentiométrie	55
III.4.2.1. Etalonnage des capteurs à base de membrane polymérique	55
III.4.2.2. Influence du pH sur la réponse du capteur.....	56
III.4.2.3. Temps de réponse du capteur.....	56
III.5. Références bibliographiques.....	57

Chapitre IV:

Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	
IV.2. Etude voltampérométrique de la réduction du zinc.....	



IV.2.1. Comportement du capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée dans un solvant pur.....	59
IV.2.2. Comportement du capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée dans un électrolyte de sulfate de zinc	60
IV.2.3. Effet du pH sur la réduction du zinc	61
IV.3. Etude potentiométrique de la détection du zinc.....	63
IV.3.1. Influence de la composition du membrane sur les caractéristiques des capteurs sélectifs de zinc	63
IV.3.2. Influence du pH sur la réponse du capteur N°2 sélectif du zinc	65
IV.3.3. Temps de réponse du capteur N°2 sélectif du zinc	66
IV.3.4. Mode de conservation du capteur N°2 sélectif du zinc	66
IV.4. Conclusion	67
IV.5. Références bibliographiques.....	68
Conclusion générale	71
Annexes	



Liste des figures

Figure I.1: Principe de fonctionnement d'un capteur chimique [3]	5
Figure I.2: Structure d'un capteur à onde acoustique de surface [7]	9
Figure I.3: Schéma d'un capteur catalytique	10
Figure I.4: Schéma d'un capteur de gaz de type GASFET [7]	11
Figure I.5: Schéma d'un capteur à fibre optique [10]	11
Figure I.6: Chaîne de mesure d'un capteur ionique sélectif [4]	15
Figure I.7: Schéma d'un capteur pH en verre [23]	19
Figure I.8: Schéma d'un capteur à membrane solide homogène [15]	20
Figure I.9: Schéma d'un capteur à membrane solide hétérogène [15]	20
Figure I.10: Schéma d'un capteur à membrane liquide [15]	21
Figure I.11: Schéma d'un capteur à membrane polymérique (PVC) conventionnelle [15]	22
Figure I.12: Schéma d'un capteur à conducteur électrique recouvert du film polymérique [15]	23
Figure I.13: Schéma de différentes conceptions des capteurs à contact solide [15]	24
Figure II.1: Schéma d'une membrane échangeuse de cations	32
Figure II.2: Schéma illustre la distribution des ions entre la solution et la membrane échangeuse de cations	37
Figure II.3: Schéma présente le profile de concentration	37
Figure II.4: Schéma illustre le potentiel de Donnan à l'interface membrane-solution	38
Figure II.5: Schéma illustre les étapes de formation de dépôt par Spin-coating	39
Figure II.6: Schéma présente les étapes de formation de dépôt par Dip-coating	40
Figure II.7: Schéma illustre la formation de dépôt par SAMs	41
Figure III.1: Photo du Potentiostat/Galvanostat 273A EG&G PAR	48
Figure III.2: Schéma d'une cellule électrochimique	49
Figure III.3: Schéma de base d'un montage expérimental	50
Figure III.4: Etapes de préparation d'une membrane polymérique	53
Figure III.5: Photo de quelques membranes polymériques élaborés	53
Figure III.6: Photo de quelques capteurs à base de membrane polymérique	54
Figure IV.1: Comportements des deux capteurs: à base de couche de Zéolite auto-assemblée et nu, dans un solvant pur (0.1M H ₃ BO ₃ + 0.1M NaCl), vitesse de balayage 50 mV/S	



Figure IV.2: Comportement du capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée dans: un solvant pur et dans un électrolyte (0.1M $Zn(SO_4).7H_2O$ + 0.1M H_3BO_3 + 0.1M NaCl), vitesse de balayage 50 mV/SP61

Figure IV.3: Effet du pH sur la réduction du zinc du capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée dans un électrolyte (0.1M $Zn(SO_4).7H_2O$ + 0.1M H_3BO_3 +0.1M NaCl), vitesse de balayage 50 mV/S.....62

Figure IV.4: Calibrage du capteur N°2 sélectif du zinc64

Figure IV.5: Influence du pH sur la réponse du capteur N°2 sélectif du zinc.....65

Figure IV.6: Evolution de la réponse du capteur N°2 sélectif du zinc en fonction du temps.....66



———— Liste des tableaux ————

Tableau I.1: Capteurs chimiques et biochimiques destiné au secteur de santé [3].....	26
Tableau III.1: Liste des produits chimiques	51
Tableau IV.1: Compositions et caractéristiques des membranes polymériques sélectives de zinc	63



— Introduction générale —



En Algérie, la contamination de l'environnement par les métaux toxiques est actuellement un problème majeur. Il en résulte une demande croissante en moyens d'analyse de polluants métalliques, présents dans l'environnement. L'industrie chimique et métallurgique est la première source des polluants chimiques et des métaux lourds. En plus, le traitement des déchets ménagers par incinération confinent en décharge une majeure partie des polluants, une partie est disséminée dans l'environnement avec des émissions dans l'atmosphère. Une proportion non négligeable de ces résidus est constituée de sels plus ou moins solubles (NaCl, KCl, CaCl₂, CaSO₄...) et de métaux lourds (Pb, Zn, Cd...). Ces derniers confèrent un potentiel polluant qui s'avère problématique pour l'environnement et les êtres vivants. Donc, la détection ainsi que l'évaluation de l'activité de ces espèces polluantes est une nécessité grandissante dans notre vie moderne. Elle est associée à l'effort général du contrôle de la santé et de la protection de l'environnement. Cependant, le contrôle de la pollution chimique consiste à détecter en temps réel la concentration ou la présence des espèces métalliques dans des milieux aqueux pour prévenir et estimer le danger.

Le développement des capteurs chimiques offre la possibilité de trouver des réponses satisfaisantes à ces problèmes, qui concernent autant le contrôle des eaux que la sécurité des personnes. Par contre, la principale difficulté rencontrée dans ce domaine est de réaliser des capteurs qui soient à la fois sensibles et hautement sélectifs. Parmi ceux-ci, les capteurs chimiques peuvent être appliqués notamment à la détection qualitative et quantitative des métaux lourds dans l'eau. Aussi, le marché fait appel au développement d'analyseurs de l'eau portatifs à base de capteurs chimiques. Ces derniers sont des composants intégrés présentent la propriété de fournir des informations spécifiques grâce à des éléments de reconnaissance en contact spatial direct avec le composé à détecter.

De manière générale, la conception d'un capteur chimique se base sur l'association d'une partie sélective (couche sensible) et d'un système transducteur transformant en signal électrique facilement exploitable les modifications physicochimiques induites par les interactions se produisant dans la couche sensible. Ils sont souvent simples, possèdent une bonne sensibilité, une bonne sélectivité, une bonne stabilité dans le temps et de plus ils doivent être facile à utiliser.

Cependant, malgré une très forte demande et l'intense activité de recherche, très peu de réalisations commerciales ont vu le jour. Car, la difficulté majeure, qui freine le développement industriel de ces capteurs, est liée aux problèmes de leur fragilité excessive ce qui sérieusement leur conditions de fonctionnement et de conservation. Donc, réduit forte durée de vie.



Ce travail de magister rentre dans le cadre d'un projet de recherche national CNEPRU développé depuis 2009 par notre équipe de recherche et appliqué à la surveillance des eaux.

L'objectif principal de notre étude consiste à mettre en œuvre des dispositifs de détection in-situ sélectifs aux métaux lourds. Une grande partie de ce travail est consacrée au capteur du zinc. Afin de répondre aux exigences du problème de sélectivité, des électrodes à ion-sélectif basés en membranes polymériques et en couches auto-assemblées de Zéolite seront fonctionnalisés, caractérisés et testés.

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres dans lesquels sont présentés successivement:

Le premier chapitre est constitué d'une étude bibliographique donnant brièvement une présentation générale sur les différents types des capteurs chimiques.

Le deuxième chapitre décrit la composition et les caractéristiques des membranes polymériques. Dans le cadre du même chapitre, un aperçu sur les différentes techniques de déposition, qui constituent une étape clé dans l'élaboration d'un capteur chimique, de membranes seront données.

Le troisième chapitre est une présentation des moyens utilisés pour l'élaboration de nos capteurs. Ainsi, Nous y décrivons les techniques d'analyses électrochimiques utilisées.

Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus avec les différents capteurs étudiés.

En dernier lieu, on rendra compte de façon synthétique des principaux résultats obtenus.



—Chapitre I:—

Capteurs chimiques



I.1. Introduction

Les progrès réalisés dans l'élaboration de nouveaux matériaux et l'appui des technologies de pointe ont largement contribué au développement de différents types de capteur pour des applications très variées. Les capteurs conditionnent la saisie de l'information, Ils doivent être sensible, stables et très souvent sélectifs, d'autre part, leur multiplication dans des réseaux de mesure et leur utilisation en grand nombre exigent leur fabrication à très faible coût.

Dans ce chapitre, nous présenterons une étude bibliographique sur les capteurs chimiques, leurs principes de fonctionnement, les principaux types des capteurs, leurs caractéristiques et avantages. Ensuite, nous approfondirons la théorie sur le type des capteurs à membrane polymérique ion-sélectives qui nous intéressent au cours de ce travail. Ce type conçu spécifiquement pour la détection des métaux lourds: application au contrôle de qualité d'eau, parmi les différents systèmes de détection actuellement développés.

I.2. Définition d'un capteur chimique

Un capteur chimique: est un dispositif analytique miniaturisé, qui peut fournir en temps réel et en ligne des informations la présence des composés spécifiques ou des ions dans des échantillons complexes. Habituellement un processus de reconnaissance d'ion à lieu suivi de la conversion de l'information chimique en un signal généralement électrique [1].

I.3. Constitution d'un capteur chimique

Les parties constitutives d'un capteur chimique sont les suivantes [2]: (Figure I.1)

- Récepteur (couche sensible).
- Transducteur.
- Module électronique de conditionnement.

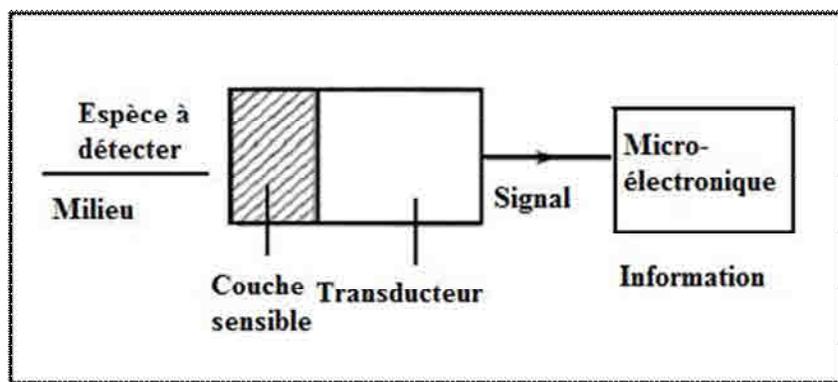


Figure I.1:

Principe de fonctionnement d'un capteur chimique [3]



Récepteur (couche sensible)

Caractériser par un matériau qui peut être de nature organique, inorganique ou hybride organique-inorganique. Cette couche est la partie essentielle du capteur, elle présente des propriétés physico-chimiques particulières (conductivité, absorbance, fluorescence...) qui sont modifiées en présence des espèces à détecter de façon plus ou moins réversible et sélective.

Transducteur

Est l'élément physique qui sert à exploiter la modification chimique issue d'une interaction entre l'espèce à détecter et le récepteur (couche sensible) pour la transformer en un signal électrique sensible et facilement exploitable. Le type de transducteur sera choisi en fonction des modifications physico-chimiques se produisant au niveau du récepteur [4].

Module électronique de conditionnement a, selon le cas, les fonctions suivantes:

- Alimentation électrique du capteur.
- Amplification du signal de sortie.
- Filtrage, correction, traitement du signal.

Ce module électronique porte le nom de transmetteur, il peut être ou non incorporé au capteur.

I.4. Principe de fonctionnement d'un capteur chimique

Le principe de fonctionnement d'un capteur chimique est basé sur le système de reconnaissance moléculaire et en général basé sur une interaction chimique ou une réaction spécifique entre l'espèce à détecter et la couche sensible. Cette interaction est ensuite traduite par l'intermédiaire d'un transducteur en un signal physique mesurable (optique, électrique, piézoélectrique...) proportionnel à la concentration des espèces à détecter.

I.5. Avantages et inconvénients des capteurs chimiques

Les capteurs chimiques sont devenus aujourd'hui primordiaux du fait de leurs nombreuses applications en biologie, biochimie, médecine, sécurité, agriculture et environnement. Donc, il est très important de présenter leurs avantages ainsi, ils ont parfois certains inconvénients:

I.5.1. Avantages

Les principaux avantages des capteurs chimiques sont [2]:

- Leur faible encombrement;
- Leur faible consommation énergétique;



- Temps de réponse relativement court;
- Reproductible;
- Sensible, stable et très souvent sélectifs.

I.5.2. Inconvénients

Le principal inconvénient de tels capteurs réside dans leur fragilité excessive qui limite sérieusement leurs conditions de fonctionnement et de conservation et qui réduit fortement leur durée de vie. Par ailleurs les coûts de développement et de production de tels capteurs restent en général très élevés [5].

I.6. Différents types des capteurs chimiques

Il existe plusieurs familles des capteurs chimiques qui se distinguent par le type de la couche sensible et par le principe de transduction (potentiométrique, ampérométrique ou impédancemétrique). Nous cherchons à classifier en détail les différents types des capteurs chimiques et citons quelques exemples qui nous permettrons de faire le point sur les plus employées. Parmi eux:

I.6.1. Capteurs de gaz

La détection des gaz représente un enjeu majeur dans de nombreux domaines : l'environnement, l'automobile, le contrôle de procédés, l'agro-alimentaire, les industries chimiques et microélectronique...A coté des systèmes classiques, encombrants et couteux, il apparait un fort besoin en dispositifs miniaturisés, simple et peu couteux, permettant de multiplier les points sur les mesures. Le développement des micro-capteurs offre la possibilité de trouver des réponses satisfaisantes à ces problèmes, qui concernent autant le contrôle des procédés que la sécurité des personnes.

Un capteur de gaz est défini donc, comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. Ces capteurs peuvent être classés selon la grandeur physique mesurée, nous citons à titre exemple:

- Capteurs électrochimiques à électrolyte solide,
- Capteurs à variation d'impédance,
- Capteurs à microbalance de quartz,
- Capteurs à onde acoustique de surface,
- Capteurs catalytiques,
- Capteur à transistors à effet de champs (GASFET),
- Capteurs à fibre optiques.



I.6.1.1. Capteurs électrochimiques à électrolyte solide

Ont un principe de type potentiométriques ou ampérométriques, ce dernier est fondé sur la loi de Nernst qui régit le comportement de deux capteurs redox aux bornes d'un électrolyte solide (Zircone dopée) conducteur pour des ions réducteurs (O^{2-}). En équilibre avec deux compartiments indépendants contenant des pressions partielles différentes d'un gaz oxydant (O_2). Seuls les capteurs à oxygène sont actuellement industrialisés. Des recherches intensives sont entreprises pour d'autre gaz (Cl_2 , SO_2 , CO_2 , H_2 ...) [6].

I.6.1.2. Capteurs à variation d'impédance

On distingue trois types selon les grandeurs à mesurée: *la conductivité massique, la conductivité superficielle et la capacité électrique.*

- Les capteurs qui mesurent *la conductivité massique* utilisent des oxydes de métaux de transition (Fe, Co, Ni). Ces oxydes sont des composés non stœchiométriques à température élevée ($T^{\circ} > 700^{\circ}C$). leur composition dépend de la température et de la pression d'oxygène en équilibre avec le matériau. En raison d'un temps de réponse élevé et d'un vieillissement rapide, ce capteur à oxygène est pratiquement abandonné [6].
- Les capteurs qui mesurent *la conductivité superficielle* fondée sur le principe de la variation de la conductivité électrique d'un semi conducteur fritté déposée en couche mince. Ces capteurs sont opérationnels à $350^{\circ}C$. Ils sont relativement peu sélectifs et la conductivité superficielle est fonction de la température de chauffage, de l'humidité et de la pression partielle d'oxygène. Les principaux gaz détectés sont CO , CH_4 , H_2S et NO_x . Le temps de réponse de ces capteurs est compris entre quelques secondes et quelques minutes. La limite de détection est en général de l'ordre de la ppm [6].
- Les capteurs *capacitifs* sont principalement utilisés pour le dosage de la vapeur d'eau présente dans un gaz. Leur fonctionnement est basé sur le changement important de la capacité que provoque l'absorption d'eau par un produit diélectrique polymère [6].

I.6.1.3. Capteurs à microbalance de quartz

Le dispositif est constitué d'un matériau piézoélectrique de géométrie simple (disque ou plaque rectangulaire) utilisé dans un oscillateur. Le principe de fonctionnement repose sur la variation de la fréquence de résonance du matériau sensible quand une espèce s'adsorbe sur sa surface [7]. Cette variation est décrite par l'équation de Sauerbrey:



$$\Delta f = (f_c - f_q) = -\frac{2 \cdot f_q^2 \cdot m_f}{\rho_q \cdot v_q} \quad [1]$$

Où f_c : Fréquence de résonance du quartz en présence de l'espèce à détecter

f_q : Fréquence propre de résonance du quartz,

m_f : Masse du film par unité de surface,

ρ_q : Masse volumique,

v_q : Vitesse de propagation de l'onde dans le quartz.

Ce type de capteur est utilisé pour détecter les composés organiques volatiles (COV). Caractérisé par: une bonne sensibilité (de l'ordre de quelques ppm avec les hydrocarbures halogénés), un fonctionnement à température ambiante et une réponse linéaire. Cependant, il n'est pas sélectif et, de plus, il est sensible à la température [7].

I.6.1.4. Capteurs à onde acoustique de surface

Le principe de fonctionnement de ces capteurs est proche de celui des capteurs à microbalance à quartz. Sur un matériau piézo-électrique sont déposées deux paires d'électrodes interdigitées (Figure I.2), l'une pour l'excitation des ondes, l'autre pour leur détection après propagation. Une couche sensible est déposée sur le trajet de l'onde entre les deux électrodes et permet l'adsorption de la substance à détecter. Göpel et al [6] ont montré que l'adsorption spécifique d'un gaz sur une couche sélective (polysiloxanes) déposée sur la surface du cristal modifie la masse et la conductibilité de cette couche, induisant ainsi une variation de la propagation de l'onde acoustique de surface donc sa fréquence [6]. Ces capteurs sont très sensibles et de l'ordre de la ppm pour l'ammoniac [7,8].

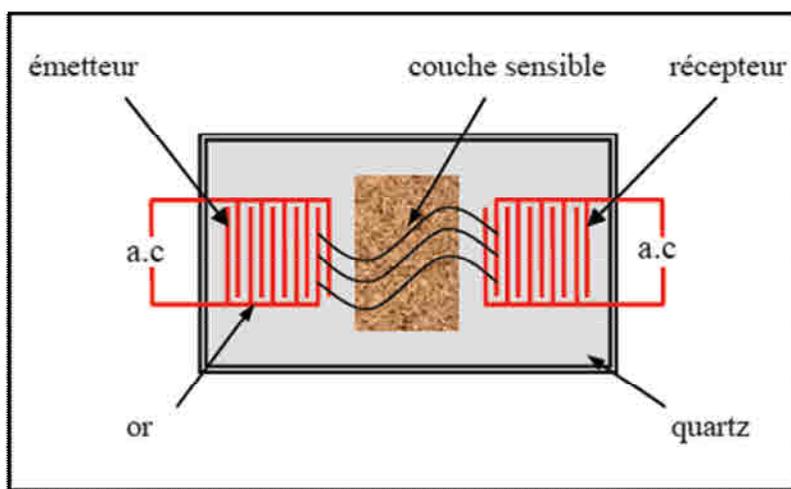


Figure I.2:

Structure d'un capteur à onde acoustique de surface [7]



I.6.1.5. Capteurs catalytiques

Ces capteurs sont utilisés dans l'industrie pour la détection des gaz inflammables et explosifs [6]. Le capteur est constitué d'un fil de platine en forme d'une spirale, noyé dans un oxyde réfractaire de faible porosité, telle l'alumine. Le dépôt d'alumine est imprégné d'un catalyseur tel que le platine ou le palladium (Figure I.3). Ces catalyseurs améliorent la sensibilité et diminuent le risque d'empoisonnement du détecteur. Leur principe repose sur l'oxydation catalytique du gaz par le filament de platine chauffé électriquement (entre 400° C et 600° C). La concentration du gaz est suivie en mesurant les variations relatives de résistance des éléments. Elles résultent d'une augmentation de la température en raison de la combustion.

Le temps de réponse de ces capteurs dépend du gaz ou de la vapeur; les grosses molécules présentent des temps de réponse plus importants. Ces capteurs sont peu sélectifs et répondent à un grand nombre de gaz : méthane, butane, hydrogène, monoxyde de carbone dans le domaine de 0 à 5%.

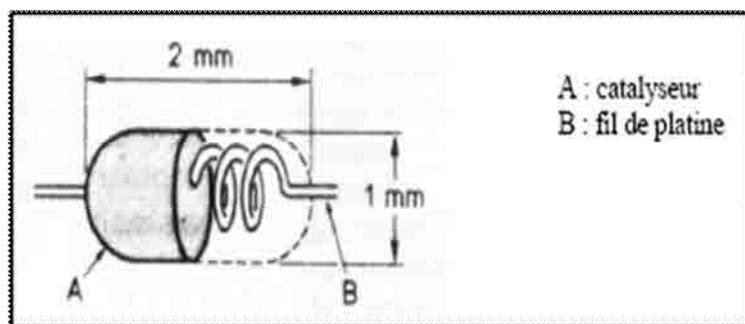


Figure I.3:

Schéma d'un capteur catalytique

I.6.1.6. Capteurs à transistors à effet de champs (GASFET)

GASFET: Représente l'abréviation de **Gas Sensitive Field Transistors**. Les capteurs de gaz de ce type ont la structure classique d'un transistor MOS à effet de champs sauf que la grille est remplacée par un oxyde métallique par exemple le palladium sensible au gaz et fonctionne pour une température comprise entre 20 et 200°C. L'interaction de l'oxyde métallique avec le gaz à détecter se traduit par une variation de la tension de seuil du transistor [7]. La figure 1.4 présente une structure typique de ce capteur. En gardant les polarisations drain-source V_{DS} et grille-source V_{GS} constantes, la nature et la quantité du gaz adsorbé conduisent à une variation du courant drain-source I_{DS} facilement mesurable. Ce type de capteur est principalement utilisé pour la détection de l'hydrogène. Donc l'hydrogène et les gaz hydrogénés ont des recherches entreprises dans ce domaine [9].



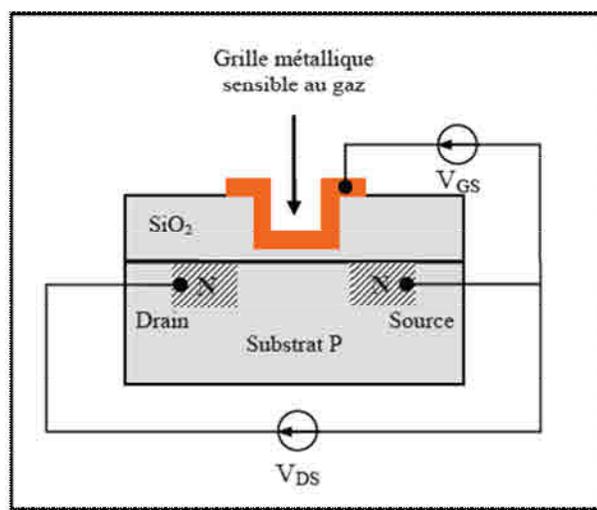


Figure I.4:

Schéma d'un capteur catalytique

I.6.1.7. Capteurs à fibre optiques

Les capteurs à fibre optiques sont des dispositifs de mesure dans lesquels son principe de fonctionnement est basé sur la modification de la propagation de la lumière en présence du gaz à détecter. C'est à dire: ils doivent être capable de mesurer la variation spectroscopique du milieu et de transporter cette information au détecteur où la partie sensible du capteur doit être perméable à l'espèce à détecter qui doit diffuser jusqu'au cœur où elle va interagir directement avec la lumière transmise [10]. Ils comportent cinq éléments: une source lumineuse, une fibre de transport, un dispositif optique de détection, une ou plusieurs photodiodes chargées de recueillir le signal et une chaîne d'acquisition électronique (Figure I.5).

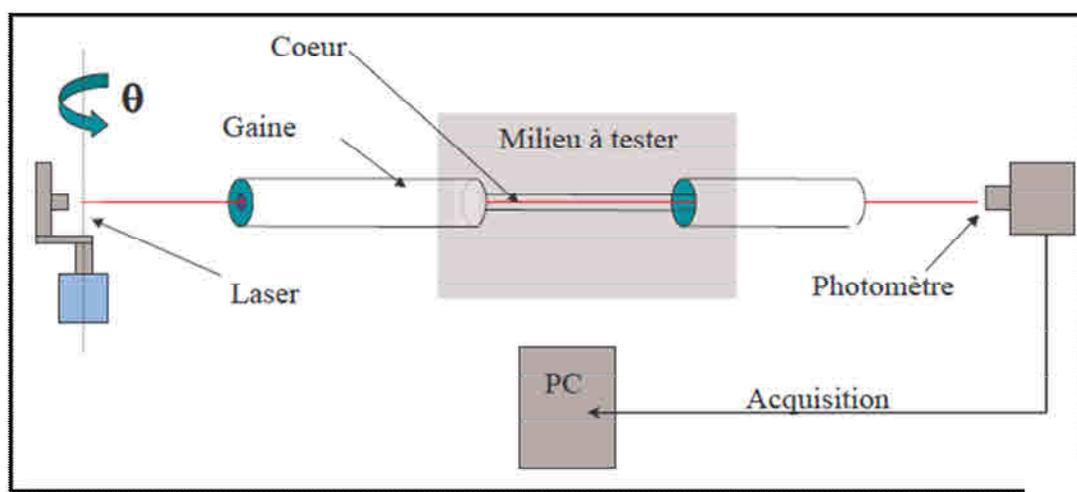


Figure I.5:

Schéma d'un capteur à fibre optique [10]



IL existe deux principaux types de capteurs de gaz à fibres optiques: les capteurs extrinsèques et les capteurs intrinsèques: [11-14].

I.6.1.7.1. Capteurs intrinsèques

Dans ce cas, la fibre optique est l'élément sensible, ses propriétés étant modifiées par la grandeur à mesurer (courant électrique par exemple).

I.6.1.7.2. Capteurs extrinsèques

La fibre optique est utilisée comme un support pour véhiculer l'information entre un système de mesure classique (optique ou autre), le module d'émission (la source) et le module de réception (le détecteur). La particularité de ces capteurs est qu'ils permettent de déporter la mesure dans les environnements difficiles à atteindre ou perturbés (par exemple, dans le cas de pollution radioélectrique), ont prouvé aussi leur capacité de mesure en laboratoire que sur des installations de tests.

I.6.2. Capteurs ioniques sélectifs (ISEs)

Parmi les diverses classes des capteurs chimiques citées, « les capteurs ioniques sélectifs » (ISE) qui sont des capteurs conçus spécifiquement pour la détection des métaux lourds: application au contrôle de qualité d'eau, la recherche biochimique, l'analyse de laboratoire ainsi que l'industrie. Néanmoins, elles sont fragiles, relativement chères (le prix d'une électrode ion- sélective est autour de 170 euros sans compter l'interface de mesure), non intégrables d'un point de vue monolithique. Elles ont besoin de maintenances régulières et ont une résistance de sortie très élevée.

Donc, nous avons évoqué les grandes lignes du fonctionnement, ainsi qu'avoir présenté de manière suffisamment détaillée les types les plus importantes des capteurs ioniques sélectifs.

I.6.2.1. Histoire des capteurs ioniques sélectifs

La mesure potentiométrique sélective des ions en solution, commence en 1906, lorsque Cremer constata l'existence d'une différence de potentiel (ddp) de part et d'autre d'une mince paroi de verre (membrane) baignée par deux solutions de pH différent [15,16]. La différence de potentiel était due à la différence de concentration en H^+ entre les deux milieux. On constata bientôt que sa spécificité vis-à-vis de l'ion H^+ n'est pas totale et qu'il fallait parler plutôt d'une sélectivité vis-à-vis de celui-ci. En effet, la membrane s'avérait partiellement sensible Na^+ et K^+ responsables de ce qu'on nomma "l'erreur alcaline" [17].



En 1932, Arnold Beckman a développé l'électrode pH moderne en verre [18], qui était le premier capteur chimique commercial.

En 1934, Lengyel et Blum mettaient en évidence l'influence de la composition des verres sur la sélectivité: l'introduction d'ion trivalent (Al^{3+} ou B^{3+}) diminuait la sélectivité vis-à-vis du proton au profit du Na^+ et du K^+ . Tel fut le début de l'ionométrie sélective. Cette compréhension a conduit au développement d'autres types de membranes qui répondent plus ou moins sélectivement à plus de deux douzaines d'autres ions [15].

En 1937 Kolthoff et des Ponceuses [17-19] publiaient un papier qui s'est servi les électrodes à l'état solide, comme l'argent halide et des électrodes sélectives de fluorure.

À la fin des années 1950, Eisenman et al effectuaient une étude systématique sur les divers types de verre qui a mené au développement des électrodes qui étaient sélectives pour certains ions monovalents comme Na^+ , K^+ , Ag^+ , Tl^+ , Li^+ et Cs^+ [18].

En 1957, Eisenman établait une théorie pour expliquer la création des potentiels de membrane; puis l'on assiste progressivement à une amplification des recherches et publications dans ce domaine [15], [19].

En 1960, Ross et Simon avaient demandé un brevet d'invention couvrant le K^+ -électrode sélective et une nouvelle classe de capteurs chimiques basés sur des transporteurs neutres avait été présentée [18,19] G.J.Moody, R.B. Oke et J.D.R. Thomas avaient présenté le PVC plastifié comme la matrice de la membrane d'électrode pour empêcher les composants de membrane d'être hydraté en permettant aux composants actifs d'être suffisamment mobile [18,19]. Puisque la fin des années 1960, ISEs s'est avérée être importante dans la chimie analytique et beaucoup d'électrodes ont été commercialisées avec succès. Avec l'enquête intensive et le développement augmentant la science et la technologie, des divers capteurs chimiques ont été développés pour des applications différentes [17].

Plus de trente ans depuis que les premières électrodes ioniques sélectives (ISEs) basées sur les membranes contenant une paire ionique ont été introduites, plus de 7000 articles scientifiques sur les électrodes ioniques sélectives ont déjà été publiés [18]. Ceci montre à quel point les ISEs forment aujourd'hui l'un des plus importants groupes de capteurs chimiques.

En 1982 et 1983, Mark A. Arnold et Mark E. Meyerhoff font mention dans "Chemical Society" de centaines revues, de conférences et de livres sur les électrodes sélectives [15].



Déjà, en 1991, The Chemistry Survey déclare que 96% de 6041 laboratoires ont fait recours aux électrodes ioniques sélectives pour le dosage de K^+ contre 4% des analyses effectuées par spectroscopie d'émission atomique par flamme [15].

Dans une revue parue en 1998, Bühlmann et al citent plus d'une centaine d'articles de détermination potentiométrique d'ions organiques entre 1980 et 1998. Ils font également mention d'une quantité considérable d'électrodes concernant la potentiométrie des cations et anions inorganiques et des analytes neutres [15].

I.6.2.2. Définition d'un capteur ionique sélectif

Un capteur ionique sélectif: est un capteur potentiométrique répond sélectivement à une seule espèce en solution, constituée par une mince membrane qui a pour rôle de séparer l'échantillon analysé du contenu de l'électrode, Il possède la propriété de convertir l'activité d'un ion spécifique dissous dans une solution sous forme d'un potentiel électrique qui peut être mesuré par un voltmètre ou un pH mètre [15].

Ces capteurs sont parfois appelées « capteurs de p-ion » parce que les données qu'elles permettent d'obtenir se présentent habituellement sous forme de fonctions p, telles que: pH, pCa ou pNO_3 ...etc.

La partie sensible de ces capteurs est d'habitude faite comme une membrane spécifique d'ion car sa composition détermine la sélectivité de l'électrode.

I.6.2.3. Principe de fonctionnement des capteurs ioniques sélectifs

Le principe de fonctionnement de différents types des capteurs ioniques sélectifs à membrane est similaire. En effet, la chaîne potentiométrique responsable de la mesure de E_m (potentiel de membrane) est la même pour toutes les capteurs. Cette chaîne est composée de deux demi-cellules (Figure I.6).

- Une demi-cellule consiste à une électrode à membrane sélective, où la membrane est disposée à l'extrémité d'un tube, contient une solution de remplissage interne (souvent, une solution de KCl 0.1 M) et une électrode de référence interne (en générale Ag/AgCl).
- L'autre demi-cellule consiste à une électrode de référence baissant dans un électrolyte référence.

Les deux moitiés de la cellule potentiométrique sont ensuite placées dans la solution à analyser et connectées à un potentiomètre (voltmètre).



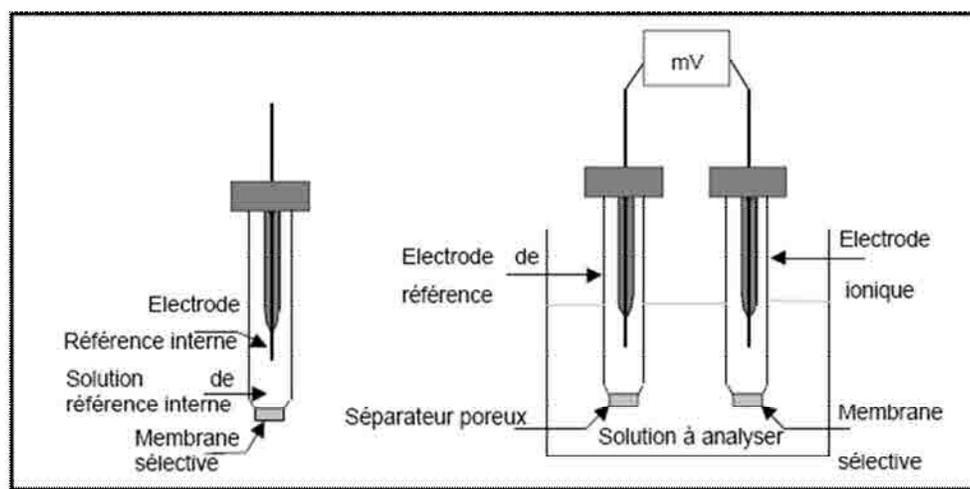
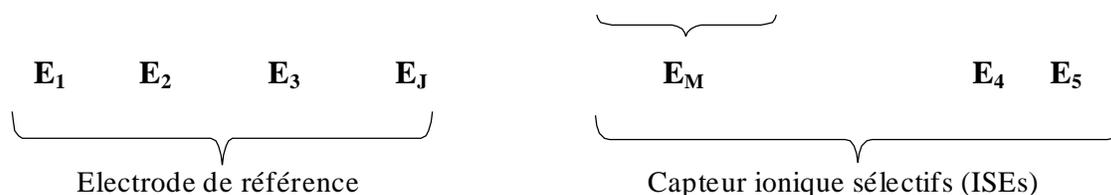


Figure I.6:
Chaîne de mesure d'un capteur ionique sélectif [4]

D'après la figure I.6, la configuration de la cellule potentiométrique est résumée comme suite:



Selon la configuration de la figure I.6, on constate que la différence de potentielle totale mesurée entre les deux semi cellules est égale à la somme des potentiels locaux, donc:

$$E = (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5) + E_J + E_m = E_0 + E_J + E_m \quad [2]$$

$$\text{Avec : } E_0 = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 \quad [3]$$

E : Force électromotrice (FEM);

E₀ : Potentiel de référence, inclus les potentiels de E₁ à E₅ ;

E_J : Potentiel de jonction liquide;

E_m: Potentiel de la membrane.

Les différents types des capteurs sélectifs d'ions fonctionnent à condition que la membrane soit perméable seulement à un seul type d'ion et lorsque la membrane sépare deux solutions ioniques de différentes activités a₁ et a₂. Cependant, un potentiel se développe à l'électrode de mesure (ISEs) et l'électrode de référence. Donc, la relation entre le potentiel de la membrane (E_m) et les activités en ion étudié (a₁ et a₂) est exprimée par l'équation de Nernst :



$$E_m = E_1 - E_2 = \frac{2.303 \times R \times T}{Z_i F} \log \frac{a_1}{a_2} \quad [4]$$

Sachant que:

E_m: Potentiel de membrane mesuré, [V];

R : Constante des gaz parfaits, soit 8.314 [J K⁻¹ mol⁻¹];

T : Température absolue, [K];

Z_i : Charge de l'ion à étudier;

F : Constante de Faraday, soit 96 485 [C mol⁻¹];

a₁ et **a₂** : Sont respectivement les activités de l'ion à étudier dans les solutions externe et interne.

Donc, le potentiel qui se développe est proportionnel à l'activité de l'ion étudié dans la solution échantillon. L'équation [4] peut s'écrire de façon plus simple, lorsque l'activité de l'ion à étudier (a₂) dans la solution interne est constante.

$$E = E^0 + \frac{2.303 \times R \times T}{Z_i F} \log a_1 \quad [5]$$

Pour simplifier l'écriture, la pente est notée: $P = \frac{2.303 \times R \times T}{Z_i F} = \frac{59.16 \text{ mV}}{Z_i} (25^\circ \text{C})$ [6]

Avec :

E: Potentiel de membrane mesuré,

a₁ : L'activité de l'ion à étudier [M],

E⁰: Potentiel standard de la cellule avec une solution dont l'activité est égale à 1.

L'activité est relié à la concentration par la formule suivante : $a_i = \gamma \times C_i$ [7]

L'équation de Nernst [5] devient alors :

$$E = E^0 + P \log \gamma + P \log C_i \quad [8]$$

γ : Coefficient d'activité qui dépend des différents ions et de la force ionique.

Différentes formules existent pour exprimer $\gamma = f(I)$, suivant les conditions opératoires, notamment la valeur de la force ionique I.

Le calcul de I en fonction de tous les ions en solution est exprimé par l'équation suivante :

$$I = \frac{1}{2} \times \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad [9]$$



Sachant que :

C_i : Concentrations des ions.

Z_i : Charges des ions respectifs.

Dans certaines conditions où I est considéré comme constante, γ l'est également. La relation entre E et la concentration (C_i) devient linéaire.

$$E_{\text{mesurée}} = \text{Constante} + P \log C_i \quad [10]$$

Il convient alors de calibrer l'électrode avant chaque titration pour obtenir les valeurs des paramètres «Constante» et «P», dans les conditions chimiques (T° , I , pH ...) les plus proches possibles de celles de la titration. A partir des potentiels mesurés et des données de calibration, il sera possible de calculer C_i , les concentrations en ion métallique libre.

Il est très rare, comme nous le verrons, d'atteindre une sélectivité de cent pour cent. Ainsi, La plupart des capteurs sélectifs d'ions montrent une sensibilité accrue que pour un type d'ions particulier, mais réagissent aussi avec des ions ayant des propriétés chimiques semblables ou une structure similaire [15]. et pour cette raison, le potentiel d'une telle membrane est régi principalement par l'activité d'ions primaire I^{Z_i} et également par l'activité d'autres ions interférés J^{Z_j} , dans ce cas la différence de potentiel mesurer est pris en compte par l'équation de Nikolsky-Eisenman qui donne une réponse Nernstien non seulement pour les ions I^{Z_i} mais aussi pour les ions J^{Z_j} :

$$E_i = E^0 + p \log \left[a_i(IJ) + \sum_{i \neq j} K_{i,j}^{pot} (a_j(IJ))^{Z_i/Z_j} \right] \quad [11]$$

Sachant que:

$a_i(IJ)$: Activité de l'ion I dans la solution échantillon.

$a_j(IJ)$: Activité de l'ion J dans la solution échantillon.

Z_i, Z_j : Charges des ions I et J respectivement.

$K_{i,j}^{pot}$: Coefficient de sélectivité potentiométrique de l'ion primaire I^{Z_i} en présence des ions interférés J^{Z_j} . Donc :

$K_{i,j}^{pot} < 1$: Dans ce cas l'ISEs réponds plus sélectivement aux ions primaires I^{Z_i} que J^{Z_j} .

$K_{i,j}^{pot} > 1$: C'est le cas où l'ISEs réponds sélectivement aux ions interférés J^{Z_j} et



Cas particuliers

L'équation de Nikolsky-Eisenman réduite à une équation Nernstien dans les cas où:

- L'électrode a une sélectivité parfaite; donc $K_{i,j}^{pot} = 0$, en réalité n'existe pas.
- La solution échantillon ne contient aucune d'autre espèce que I, se qui fait $a_j = 0$.

I.6.2.4. Classification des capteurs ioniques sélectifs

Nous pouvons classer les capteurs sélectifs à conduction ionique sur base de l'état physique du matériau actif qui forme la membrane sensible [15].

I.6.2.4.1. Capteurs pH en verre

Ces capteurs présentent le type le plus courant d'électrode de mesure, elle est constitué d'un compartiment rempli d'une solution de remplissage interne dans lequel plonge une électrode de référence (en principe des fils recouverts de chlorure d'argent), terminé à son extrémité par une membrane de verre très ténue (Figure I.7). Cependant, le capteur de verre est mis en contact avec la solution d'analyte par l'intermédiaire de la membrane où la composition de cette dernière doit être précisément définie afin que les propriétés d'échange restent bonnes [15].

Ces capteurs sont principalement utilisées en pH-métrie et son principe de fonctionnement repose sur la différence de concentration en ions hydroniums (H_3O^+) existant de part et d'autre d'une membrane de verre, qui génère un potentiel électrique, appelé potentiel de membrane. Celui-ci est proportionnel au pH de la solution aqueuse dans laquelle l'électrode est plongée [20-22].

Cette mesure est basée sur un phénomène mentionné pour la première fois en 1906, et encore à l'heure actuelle, aucun laboratoire d'analyse ne peut se passer de son utilisation [15].



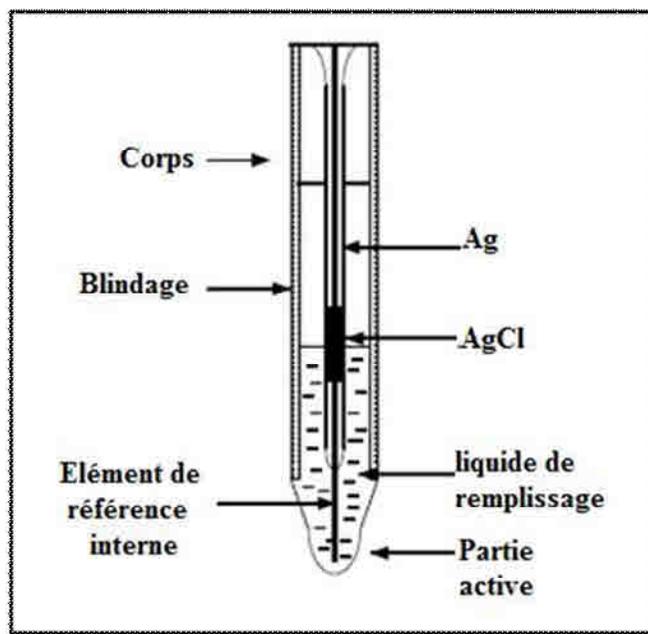


Figure I.7:

Schéma d'un capteur pH en verre [23]

I.6.2.4.2. Capteurs à membrane cristalline

Dans ce cas, la membrane est constituée d'un cristal ou bien d'un solide pressé en pastille. Les capteurs les plus répandues sont celles à fluorure. Leur membrane est constituée d'un cristal de fluorure de lanthane LaF_3 , dopé à l'aide d'ions europium Eu^{2+} . La présence d'ions divalents est motivée par le fait de créer des « trous » dans le réseau cristallin des anions fluorures, qui permettent l'existence de la conductivité ionique. L'ion Eu^{2+} est par ailleurs de la même taille que l'ion La^{3+} , puisqu'ils appartiennent tous deux à la série des lanthanides, qui ont presque tous le même rayon ionique [24]. Cependant, la membrane est soit homogène (mono ou polycristalline) soit hétérogène dans laquelle un précipité ou un mélange des précipités est dispersé dans la matrice inerte (Figure (I.8 et I.9)).

Des membranes préparées aussi à partir de pastilles moulées d'halogénures d'argent ont été utilisées avec succès en tant qu'électrodes pour le dosage sélectif des ions chlorure, bromure et iodure [15]. Par ailleurs, il existe sur le marché des capteurs permettant le dosage de l'ion sulfure basée sur une membrane polycristalline d' Ag_2S . Dans les deux types de membranes, les ions argent sont suffisamment mobiles pour conduire l'électricité à travers un milieu solide. Dans le cas, des mélanges de PbS , CdS et CuS avec Ag_2S donnent des membranes in des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+} . Telle que, l'ion argent doit être présent dans ces membranes pour conduire l'électricité et les ions divalents restant immobiles dans le réseau.



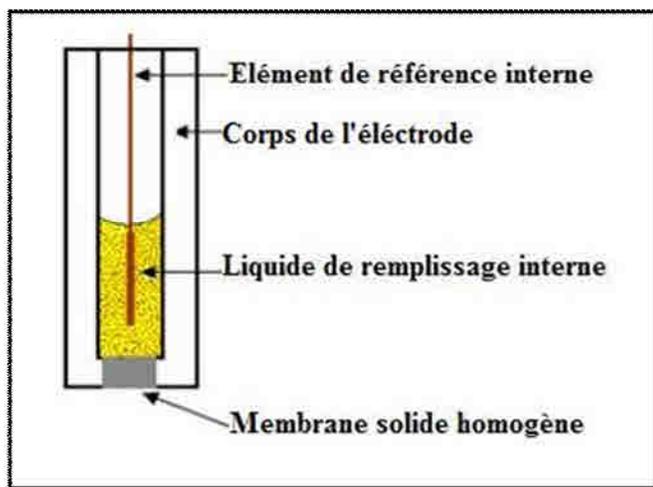


Figure I.8:

Schéma d'un capteur à membrane solide homogène [15]

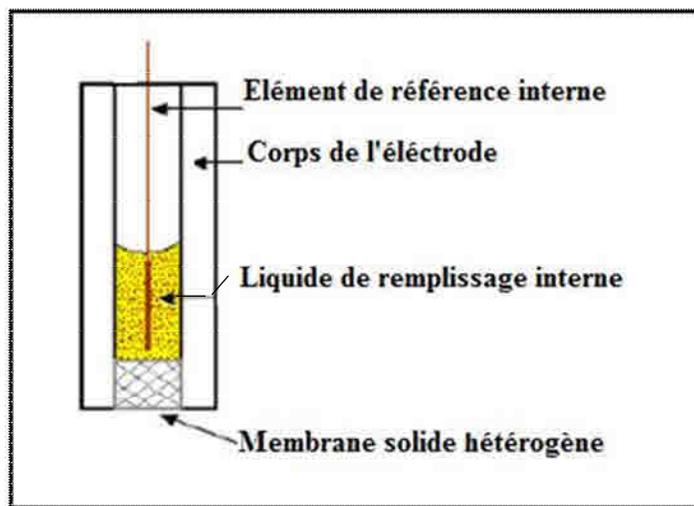


Figure I.9:

Schéma d'un capteur à membrane solide hétérogène [15]

I.6.2.4.3. Capteurs à membrane liquide

Le potentiel d'un capteur à membrane liquide se développe à travers l'interface entre la solution contenant l'analyte et un échangeur d'ions liquide qui forme des liaisons sélectives avec l'ion étudié. Ces capteurs ont été mis au point pour le dosage potentiométrique direct de nombreux cations polyvalents et de certains anions. Ces capteurs à membrane liquide peuvent se subdiviser en deux groupes selon l'échangeur d'ions utilisé:

➤ Capteur à échangeur d'ions ionisés

Leur membrane sensible est composée d'un solvant organique non miscible à l'eau dans lequel est dissous l'ion auquel l'électrode sera sensible. Cet ion se présente dans la membrane



sous la forme d'une paire ionique (Q^+X^-) formée avec un ion lipophile de charge opposée, soit sous la forme d'un complexe stable formé par un échangeur d'ions ionisé [15].

➤ Capteur à échangeur d'ions neutres

Leur membrane liquide renferme des molécules neutres appelées ionophores. Ces ionophores sont définis comme étant des substances lipophiles, de masse relativement élevée, capable de complexer de manière réversible un ion provenant de la solution aqueuse et de le transporter à travers la membrane organique [15].

Ces capteurs fonctionnent selon un principe général identique et peuvent être construits comme suit (Figure I.10):

- ➔ Le liquide organique (échangeur d'ions et solvant) provenant d'un réservoir constitué d'un tube concentrique au compartiment interne, imprègne un disque poreux d'acétate de cellulose ou de céramique. Le compartiment interne est rempli d'une solution aqueuse de chlorure de potassium 0,1 M dans laquelle une électrode de référence interne est immergée [15].

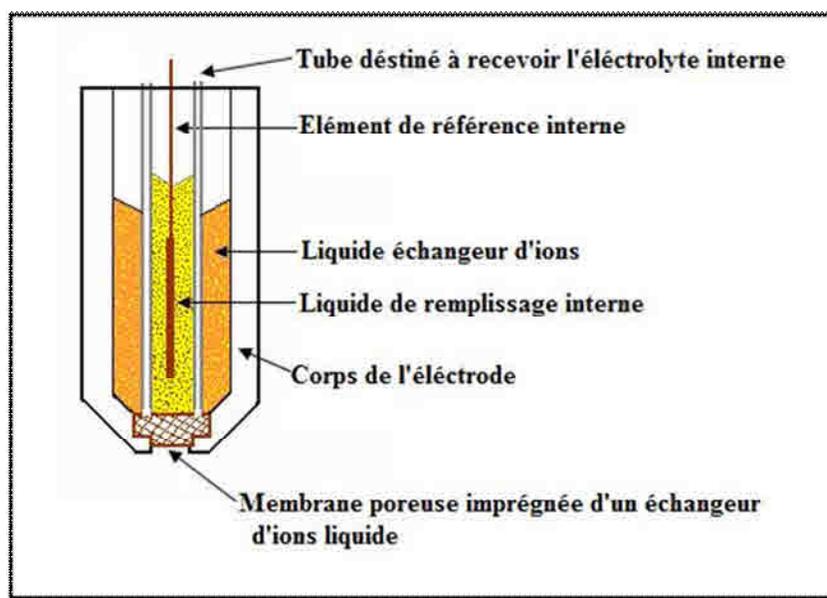


Figure I.10:

Schéma d'un capteur à membrane liquide [15]

I.6.3. Capteurs à membrane polymérique ion-sélectives

Nous allons nous intéresser plus particulièrement, au cours de ce travail, aux capteurs à membrane polymérique plastifiée dites « à contact solide ».



I.6.3.1. Capteurs ion-sélectives conventionnelles

Les capteurs ion-sélectives à membrane polymérique conventionnelles: sont les électrodes classiques qui contiennent à l'intérieur de lesquelles une solution de remplissage interne composée de l'électrolyte support et de l'analyte à détecter (Figure I.11). Cette solution assure donc le transfert ionique entre la membrane et l'électrode de référence interne. Ce dernier, est un fil conducteur constitué d'un couple rédox (Ag/AgCl).

Actuellement, les membranes liquides sont supplantées par les membranes polymériques plastifiées. Ces capteurs sont mécaniquement plus robustes et sont nettement moins sensibles à la solubilisation de leur membrane en milieux aqueux. La fabrication de ces capteurs consiste à dissoudre un polymère, un plastifiant et le composé actif sensible à l'analyte, dans un solvant organique (cyclohexane ou tétrahydrofurane). Ce dernier est lentement évaporé afin d'obtenir une membrane polymérique sèche d'épaisseur 0,2 à 0,3 mm, qui sera fixée à l'extrémité d'un tube en PVC ou de verre que l'on remplit d'une solution interne renfermant l'ion auquel la membrane sera sélective et dans laquelle plonge une électrode de référence interne (Figure I.11). Donc, le fonctionnement de ces capteurs est lié en grande partie aux éléments qui entre dans la préparation de la membrane sensible (voir chapitre II) et le succès rencontré par ces capteurs est sans conteste lié à la facilité de leur construction [15].

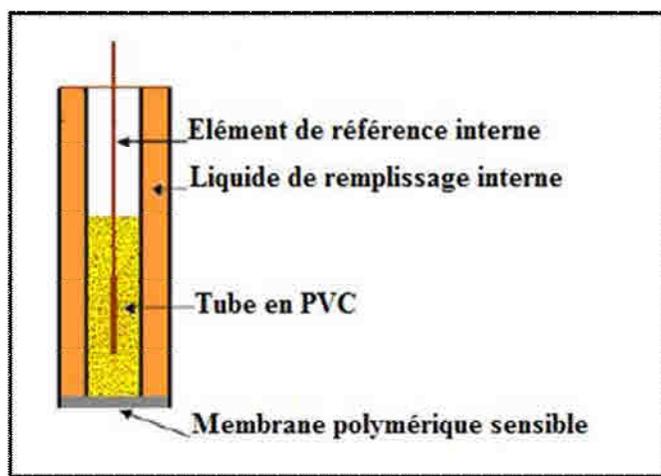


Figure I.11:

Schéma d'un capteur à membrane polymérique (PVC) conventionnelle [15]

I.6.3.2. Capteurs ion-sélectives à contact solide (CWE)

Les capteurs à contact solide (coated wire electrode) se distinguent par leur technique de construction, excluant l'installation d'un élément de référence interne, la membrane et le conducteur (Figure I.12). Les groupements fonctionnels rédox apparaissent



conducteur font office de référence interne. Donc, les conducteurs les plus fréquemment utilisés sont: le graphite, le cuivre, le platine, l'aluminium et le palladium qui soit inerte vis-à-vis de la membrane polymérique [15]. Le recouvrement de ces conducteurs solides par une fine couche de mélange polymérique (PVC, échangeur d'ions, solvant organique) s'effectue par des techniques de déposition seront mentionner au chapitre II.

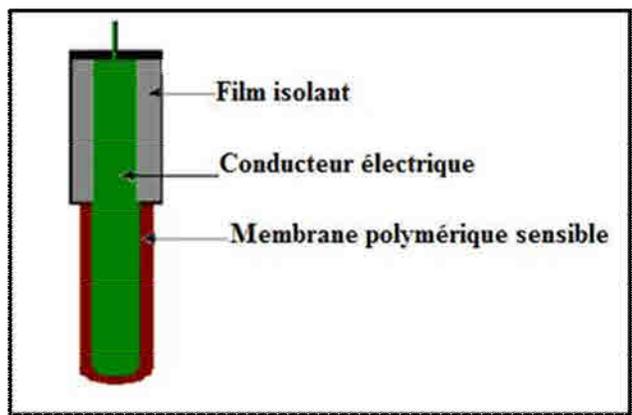


Figure I.12:

Schéma d'un capteur à conducteur électrique recouvert du film polymérique [15]

L'intérêt principal de ces capteurs est la possibilité de les manufacturer en formes très diverses (Figure I.13). De plus, ils sont caractérisés par une simple construction, possèdent une résistance mécanique beaucoup plus haute, durables et peu coûteuses. Ils ont un temps de réponse généralement plus court que les capteurs polymériques conventionnelles. Cette propriété provient de la faible épaisseur de la membrane qui est directement en contact avec le conducteur. En plus, l'immersion simple de ces capteurs dans la solution de membrane cause leur régénération [25].

Ces CWEs possèdent aussi une durée de vie limitée et sont malheureusement flanquées d'une dérive du potentiel relativement importante au cours du temps. Pour l'ensemble de ces caractéristiques, l'utilisation de CWEs est justifiée principalement dans des modèles où des conditions hydrodynamiques sont nécessaires, notamment l'analyse en flux [15].



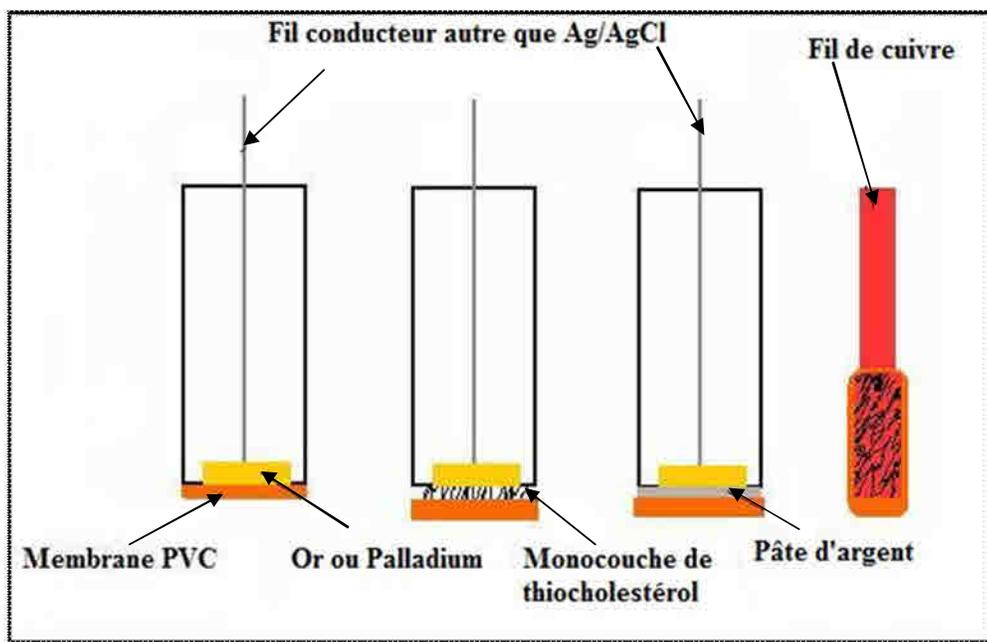


Figure I.13:

Schéma de différentes conceptions des capteurs à contact solide

I.7. Caractéristiques des capteurs chimiques

Les capteurs chimiques sont caractérisés par différents paramètres dont les principaux sont les suivants [2]:

➤ Sensibilité

Définit par la limite inférieure de détection, c'est-à-dire la quantité ou la concentration minimale détectable en analyte.

➤ Sélectivité

C'est la caractéristique la plus importante de capteurs. Elle correspond à son aptitude à détecter une espèce chimique particulière par rapport aux autres pouvant être présentés dans le milieu.

➤ Temps de réponse

Défini comme étant le temps nécessaire pour que la réponse du capteur atteigne 90% de son amplitude maximale après mise en contact avec l'espèce à détecter.

➤ Durée de vie

Période pendant laquelle les caractéristiques du capteur permettent son utilisation à un degré de précision suffisant (dépend de l'exigence de l'application).



➤ Interférents

Les espèces chimiques autres que détecter conduisant à une réponse indésirable du capteur.

➤ Reproductibilité

Les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur les échantillons d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant de équipements différents. Il s'agit d'une étude inter-laboratoires.

➤ Temps de récupération

Temps requis pour revenir à la valeur de base du signal après évacuation du gaz par exemple.

➤ Consommation

Puissance absorbée par le capteur en fonctionnement.

I.8. Domaines d'application des capteurs chimiques

Les capteurs chimiques et biochimiques ont prouvé leurs capacités de mesure dans nombreux domaines d'applications [3]. Nous citons à titre exemple:

I.8.1. Services médicaux

Les services médicaux sont les principaux secteurs d'application des capteurs chimiques et biochimiques (Tableau I.1). L'utilisation de celle-ci est nécessaire pour contrôler régulièrement la pression des gaz par exemple: l'oxygène et le dioxyde de carbone. Ainsi, pour la mesure du sang, du glucose, aussi bien que des ions et métabolites...etc. Ces données peuvent fournir des indications très importantes au sujet de l'état de santé des patients pour ceux à l'hôpital, même s'ils sont dans le soin intensif [26].

Les principes de la micro-dialyse avec ceux de la colorimétrie et de la fluorescence sont combinés pour produire un capteur de type « cathéter » de dimensions intra-vasculaire.



— Tableau I.1: —

Capteurs chimiques et biochimiques destiné au secteur de santé [3]

Analyte	Capteurs
Glucose	Biocapteur amperométrique
Urée	Biocapteur potentiométrique
Lactate	Biocapteur amperométrique
Cholestérol	Biocapteur amperométrique
Pénicilline	Biocapteur amperométrique
Sodium	Biocapteur potentiométrique
Potassium	Capteur ion sélectif de gaz
Calcium	Capteur ionique sélectif
Oxygène	Capteur ionique sélectif
pH	Capteur ion sélectif de gaz

I.8.2. Domaine pharmaceutique

Les capteurs chimiques utilisés aussi dans les analyses pharmaceutiques dont le but d'identifier et de quantifier rapidement les matières premières (principes actifs et excipients) présents dans diverses formulations, afin de garantir les critères d'Assurance de Qualité [27].

I.8.3. Industrie agro-alimentaire

Ces dernières années, la demande des capteurs chimiques et biochimiques donnant des réponses rapides s'est accrue dans le domaine de l'industrie agroalimentaire et notamment dans les procédés de fermentation qui permettent un contrôle rigoureux. La plupart des industries et agences gouvernementales de santé exigent l'application des capteurs chimiques et biochimiques pour le contrôle qualitatifs des aliments, des additifs, des odeurs et des saveurs alimentaires mais aussi pour le contrôle des contaminants biologiques [28].

I.8.4. Contrôle environnemental

Depuis quelques années, les capteurs chimiques et biochimiques commencent à faire leur apparition dans le domaine de l'environnement. Ils vont permettre la détection rapide de toxiques et donc d'intervenir plus rapidement en cas de pollution.

Nous avons donc, les capteurs chimiques à fibre optique qui sont utilisés pour la détection de cuivre [29-31]. Les capteurs chimiques sélectives pour la détection des métaux lourds par exemple, zinc [32], plomb [33], cadmium [34], magnésium [35,36]..., etc. et d'autres s comme le phénol et le naphthalène., ainsi, les biocapteurs ampérométriques à cellule e



été utilisées pour surveiller l'air peut détecter jusqu'à 10 ppm de perchloroéthylène et 30 ppm de méthanol.

I.9. Conclusion

Les capteurs chimiques font l'objet de recherches intenses depuis de nombreuses années. Parmi les différents types de capteurs envisagés, les capteurs à membrane polymérique ion-sélectives occupent une place de choix car ils présentent des caractéristiques tout à fait intéressantes (sensibilité élevée, faible coût, petite taille, temps de réponse plus court, construction simple). Dans ce cadre, les capteurs à membrane polymérique ion-sélectives présentent des potentialités importantes bien qu'ils aient été beaucoup moins développés industriellement. Cependant, on peut penser que, dans l'avenir, le développement de ce type de capteur sera poursuivi. Le but essentiel est d'améliorer la sélectivité de ce type de capteur et de développer des couches sensibles pouvant déposer facilement sur transducteurs et fonctionner à température ambiante [2].



I.10. Références bibliographiques

- [1] <http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/ise/>
- [2] Techniques de l'ingénieur : Capteurs chimiques et biochimiques [P 360] [R 420].
- [3] http://media.wiley.com/product_data/excerpt/43/04718991/0471899143.
- [4] S. Helali, Conception et réalisation de matériaux biofonctionnels pour des dispositifs capteurs impedimetriques, Thèse de l'Ecole Central, Lyon, (2005).
- [5] I. Humenyuk, Developpement des microcapteurs chimiques chemfets pour l'analyse de l'eau, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, (2005).
- [6] A. Abdelghani, Etude physico-chimique de capteurs à fibre optique a onde évanescente et a plasmon de surface pour la détection de polluants gazeux, Thèse de l'Ecole Central, Lyon, (1997).
- [7] K. An NGO, Etude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz, Thèse de l'Université de Paul Cezanne, Aix-Marseille III, (2006).
- [8] N. Levit, D. Pestov, G. Tepper, High surface area polymer coatings For SAW- based chemical sensors applications, Sensors and actuators B2, 241-249, (2002).
- [9] M. H. Asif, O. Nur, M. Willander, B. Danielsson, Selective calcium ion detection with functionalized ZnO nanorods-extended gate MOSFET, Biosensors and Bioelectronics 30, 30-36, (2009).
- [10] M. Benounis, Etude de nouveaux capteurs à fibre optique pour le suivi du vieillissement des matériaux et la détection des espèces chimiques, Thèse de l'Ecole Central, Lyon, (2004).
- [11] Techniques de l'ingénieur: Capteurs de courant à fibres optiques [R 1 016].
- [12] C. Mardi, B. Chiu, D. W. Nippa, Engineering the developpement of Optical Fiber Sensors for adverse environments, Nuclear Engineering and design 167, 239-249, (1997).
- [13] L. Bergognoux, J. L. Firpo, J. M. Ripault, Optical fiber sensor for measuring high particle concentrations, Powder Technology 105, 413-417, (1999).
- [14] K. T. V. Grattan, Principals of optical fiber sensing for water industry applications, Measurement, 20 (2), 109-119, (1997).
- [15] K. M. Trésor, Développement d'électrodes sélectives pour l'analyse de composés d'intérêt pharmaceutique: Antipaludeens et Halogénures, Thèse de l'Institut de Pharmacie, (2008).
- [16] J. Janata, Principles of Chemical Sensors, Plenum Press New York, 1989.
- [17] E. Pungor, Ion-selective electrodes histories and conclusions, Fresenius. J. Anal. Chem, 357, 184-188, (1997).
- [18] W. Zhang, Investigation of Mg^{+2} - selective electrodes for measurements in biologic Thèse de Switzerland, Zurich, (2000).



- [19] P. B. Richard, E. Lindner, *Analytical Chemistry*, A97 A, 88, (2001).
- [20] http://fr.wikipedia.org/wiki/electrode_de_verre
- [21] <http://forums.futura-sciences.com/chimie/30325-electrode-de-verre.html>
- [22] http://en.wikipedia.org/wiki/Ion_selective_electrode
- [23] P.T. Dorian, chimie, Méthodes de suivi des dosages.
- [24] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. M. Renault, *Electrochimie « Des concepts aux applications »*, Dunod, Paris, (2005).
- [25] A. Shokrollahi, M. Ghaedi, M. Montazerzohori, N. Khanjari, M. Najibzadeh, Construction of a new uranyl-selective electrode based on a new ionophore: Comparison of the effect additive on electrode responses, *J. Chin. Chem. Soc.*, 56, 812-821, (2009).
- [26] J. E. Davis, R. L. Solsky, L. Giering, S. Malhotra, *Clinical chemistry*, *Anal. Chem.*, 55 (5), 202-214, (1983).
- [27] R. I. Stefan, Y. A. E. Hassan, Validation criteria for developing ion-selective membrane electrodes for analysis of pharmaceuticals, *Accred Qual Assur* 3, 194–196, (1998).
- [28] L. Barthet, Contribution à l'évaluation de l'impact sur les écosystèmes de la valorisation de résidus de procédés thermique en BTP, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2003).
- [29] M. Benounis, N. J. Renault, H. R. Lamartine, I. D. Bonnamour, Detection of heavy metals by an optical fiber sensor with a sensitive cladding including a new chromogenic calix[4]arene molecule, *Materials Science and Engineering*, C 26, 364-368, (2006).
- [30] A. Profumo, D. Merli, M. Pesavento, Self-assembled monolayer modified gold electrodes for traces Cu (II) determination, *Analytica Chimica Acta*, 557, 45-51, (2006).
- [31] S. F. Renato, L. T. Kubota, Application of self-assembled monolayer-based electrode for voltammetric determination of copper, *Electrochimica Acta*, 49, 3795–3800, (2004).
- [32] Z. Guo, F. Feng, Y. Hou, N. J. Renault, Quantitative determination of zinc in milkvetch by anodic stripping voltammetry with bismuth film electrodes, *Talanta* 65, 1052–1055, (2005).
- [33] D. Vlascici, E. F. Cosma, E. M. Pica, V. Cosma, O. Bizerea, G. Mihailescu, L. Olenic, Free base porphyrins as ionophores for heavy metal sensors, *Sensors*, 8, 4995-5004, (2008).
- [34] A. K. Singh, P. Saxena, R. Singh, New Cadmium(II)-selective electrode based on a Tetraazacyclohexadeca macrocyclic ionophore, *J. Jap. Soc. Anal. Sc.*, 22, 179-181, (2005).
- [35] W. Zhang, U. E. Spichiger, An impedance study of Mg^{+2} -selective membranes, *Electrochimica Acta*, 45, 2259–2266, (2000).
- [36] W. Zhang, A. Fakler, C. Demuth, U. E. Spichiger, Comparison of different methods determining the selectivity coefficient using a magnesium-selective electrode, *Anal. Chem.* 70, 375, 211-222, (1998).



—Chapitre II:—

Membranes polymériques



II.1. Introduction

Les électrodes à membrane ont connu un essor important depuis la découverte des phénomènes électrostatiques observés pour la première fois en 1906 à travers une membrane de verre. C'est l'étude de cette électrode qui a permis le développement des autres électrodes à membrane. La membrane d'une électrode est la composante la plus importante d'une électrode indicatrice car sa composition détermine la sélectivité de l'électrode.

La membrane est fabriquée à partir de PVC (Chlorure de polyvinyle) et du liquide échangeur d'ion. Le tout est dissout dans un solvant (tétrahydrofuranne) qui, une fois évaporé, donne une membrane flexible possédant des propriétés échangeuse d'ion.

En effet, la nature du solvant (polarité...), le pH du milieu, la force ionique et la présence éventuelle des cations interférents sont autant des paramètres susceptibles de modifier l'affinité de l'ionophore pour le cation ciblé [1].

Ce chapitre est constitué de deux parties: La première se rapporte sur la composition et les caractéristiques de la membrane. Par contre, la deuxième partie de ce chapitre traitera les différentes techniques de déposition de la membrane polymérique.

II.2. Définition d'une membrane

Une membrane perméable aux ions ou membrane ionique, est constituée d'un matériau généralement macromoléculaire, plus ou moins réticulé en un réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, sur lequel sont fixés de façon covalente des groupements fonctionnels ionisés appelés aussi des *ions fixes*, neutralisés électriquement par des ions mobiles de signe opposé appelés ions compensateurs ou *contre-ions* (Figure II.1).

Les ions fixes qui sont à la base de la spécificité de la membrane. S'ils sont de charge négative, la membrane sera sélective aux cations et est dite alors échangeuse de cations (MEC). Dans le cas contraire, il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA).

Les co-ions sont des ions ayant une charge de même signe que les sites fixes. Ils sont idéalement exclus des transferts au travers de la membrane. Les contre-ions et les co-ions sont les ions composants de l'électrolyte [2].



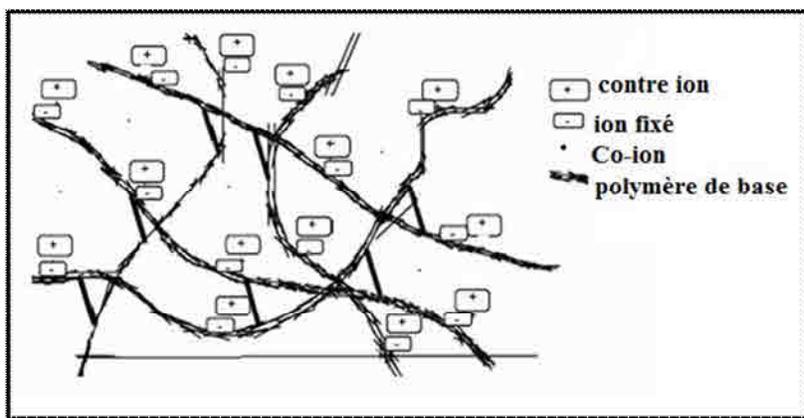


Figure II.1:

Schéma d'une membrane échangeuse de cations

Dans notre étude, nous avons étudié une membrane polymérique sélective d'ion. Cependant, les ions fixes peuvent être remplacés par le ligand et les contre ions par les ions à détecter. Par contre, le matériau macromoléculaire peut être remplacé par un mélange PVC, plastifiants et additifs ioniques.

II.3. Composition d'une membrane polymérique

Les éléments qui entrent dans la composition de la membrane polymérique paraissent responsables des caractéristiques de sélectivité que peut acquérir ce type d'électrodes. Cependant, une multitude de travaux montrent que la nature et les proportions des différents constituants de la membrane conditionnent les propriétés physico-chimiques et mécaniques de celle-ci. Donc, une membrane polymérique comprend quatre composants de base essentielle:

- Matrice polymérique.
- Plastifiants.
- Ionophores.
- Additifs ioniques.

II.3.1. Matrice polymérique

Elle est généralement constituée de chlorure de polyvinyle (PVC) qui est le plus utilisé pour la construction des capteurs liquides à échangeur d'ions ou à molécule neutre. Il offre beaucoup d'avantages pour la technologie des capteurs chimiques. Son emploi confère aux capteurs une simplicité de construction puisque il est compatible avec bons nombres de ou de molécules chimiques, une économie de matériaux, une longue durée de vie et un du potentiel supérieure à celles d'autres types de capteurs [3,4, 5].



Le chlorure de polyvinyle, utilisé comme matrice polymérique, exige pour son utilisation un besoin en plastifiant pour obtenir une membrane de consistance adéquate ni trop dure, ni trop molle. Typiquement, 1 % (w/w) de PVC nécessite 2 % (w/w) de plastifiant. Cependant, l'utilisation des polymères dans le domaine des capteurs est d'un réel intérêt.

II.3.2. Plastifiants

Les plastifiants, appelés également solvants médiateurs qui ont pour rôle d'augmenter la plasticité ou la fluidité de la membrane, auxquels ils sont ajoutés [4]. Le choix des plastifiants est exécuté conformément à leurs compatibilités avec le polymère et avec l'ionophore en raison de la solubilité afin de donner une phase organique homogène. Donc, les plastifiants incorporés dans la membrane polymérique doivent avoir une suffisante lipophilicité. Ni exsudation, ni cristallisation pour avoir une membrane de bonne performance.

Rudolf Uster et al ont synthétisé des plastifiants appropriés aux critères mentionnés ci-dessus. Ils montrent que la sélectivité est déterminée avec des plastifiants qui ne comportent pas des groupements fonctionnels, font la compétence avec celles de l'ionophores [6].

M.P. Gloton et al montrent que les membranes à base de PVC-DOS constituent un excellent choix pour la réalisation du capteur. Ces membranes ont une large gamme de composition conduisant à des pentes nerstiennes [7]. La nature de ces solvants et leurs propriétés plastifiantes conditionnent la valeur de la pente de la relation " potentiel -activité " ainsi que l'amplitude de la gamme de linéarité de cette relation. Leur quantité va, quant à elle, déterminer la stabilité et la longévité du capteur et donc la sélectivité du capteur vis-à-vis de l'ion auquel elle doit répondre [4], [8].

Les plastifiants les plus utilisés dans la construction des capteurs à membranes polymérique sont: Bis(2-ethylhexyl) phthalate (dioctyl phthalate) (DOP) [8], Dibutyl phthalates (DBP) et tri-*n*-butylphosphate (TBP) [9] *o*-Nitrophenyl octyl ether (*o*- NPOE) [10-12], Do- decyl sebacate (DOS) [11], [13], Benzyl acetate (BA) [14], Dibutyl sebacate (DBS) [15], Tris (2-ethylhexyl) phosphate (TOP) [16], di-octylphenylphosphonate (DOPP) [17], Nitrobenzène (NB)[18].

II.3.3. Ionophores

Les ionophores sont des molécules organiques ou inorganiques incorporées matrice de membrane polymère ou attachées chimiquement à la surface du transduc molécules se trouvent sous forme des transporteurs d'ions ou des composés macro neutres ayant des structures contenant des cavités ou des semi-cavités pour c



sélectivement certains cations ou anions de façon réversible « lock and key ». Cependant, ces molécules sont les éléments clés gouvernant la réponse de n'importe quel capteur chimique en ce qui concerne la sélectivité et la sensibilité [1], [19,20].

Donc pour améliorer la sélectivité des capteurs chimiques, les ionophores devraient être bien solubles dans la matrice de membrane. En plus, la formation du complexe doit être adéquate, stable et réversible. La membrane doit avoir aussi une cinétique de change rapide et une suffisante lipophilicité, pour empêcher la lixiviation des composants dans la solution test [1], [21].

Parmi les ionophores utilisés dans l'élaboration des membranes polymériques et plus particulièrement appropriée à la détection de l'analyte ciblé sont: (2- [(E) -2- (4- nitrophenyl) hydrazono]-1-phenyl-2-(2-quinolyl)-1-ethanone) [22], butane-2,3- dione bis (salicylhydrazonato) zinc (II) complex [23], 4- tert- butylcalix[4] arene [24,25], calixarene [26-29], 4-amino-3-{2-[4-amino-6- methyl -5- oxo-4,5-dihydro -1,2,4- triazin-3(2H) - yliden] hydrazono}- 6-methyl -3,4-dihydro -1,2,4 - triazin - 5(2H)-one (ATO) [30], *N* - (2-Furylmethylene) pyridine -2,6 - diamine [31],...etc. Enfin, la synthèse de ces molécules « hôte » est toute fois particulièrement complexe, et d'un rendement très faible. Par ailleurs, il n'est pas toujours possible de construire une cavité adaptée à la reconnaissance de l'analyte recherché.

II.3.4. Additifs ioniques

Les additifs ioniques sont des additifs lipophiliques. Ils ont pour rôle de diminuer la résistance électrique de la membrane auxquels ils sont ajoutés. Il devient assez évident que leur concentration doit être soigneusement ajustée [32,33]. Cependant, les dérivées tetraphenyl borate (NaTPB), ont été récemment employées comme des additifs anioniques. Leur inconvénient est que leur stabilité chimique est limitée, particulièrement en présence d'acides, des oxydants et de la lumière.

Ganjali et al ont annoncé l'utilisation du premier acide gras. Par exemple, l'acide oleique (OA) a été utilisé comme additif lipophile approprié, pour inciter la perm-sélectivité de quelques capteurs sélectifs à membrane. A cause de leur stabilité chimique et lipophilicité, les meilleurs additifs anioniques disponibles sont le sodium d'acide oleique (OA) [34] et le potassium tetrakis [p chloro-phenyl]-borate (KTpCIPB).

Les sels les plus utilisés comme additifs lipophiliques sont: le potassium tetra chlorophenyl borate (KTpCIPB) [35], le sodium tetraphenyl borate (NaTPB) [36], tetr bis (trifluoromethyl) phenyl borate (TFPB) [37], hexadecyl tri methyl- ammonium le



(HTAB) [38], Tetradecylammonium (TDA) [39], Trioctylmethyl ammonium chloride (TOMAC) [40], sodium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl) phenyl] borate (NaTFPB) [41].

II.4. Caractéristiques des membranes polymériques

La sensibilité et la sélectivité sont les principaux caractères des capteurs chimiques. Ils ne dépendent que des propriétés structurales, mécaniques et physico-chimiques de la membrane polymérique [3,4] et ainsi reposent sur le transport sélectif des contre-ions s'effectue sous l'effet d'un champ électrique. Pour cela, nous aborderons de manière très succincte les propriétés mentionnées ci-dessus comme suit [42]:

II.4.1. Propriétés structurales

Les propriétés structurales les plus importantes sont: la texture de la membrane que se soit homogène ou hétérogène, la présence ou non d'une trame armant la membrane et la macro ou la microstructure [4].

II.4.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de la membrane sont caractérisées par: l'épaisseur, la résistance à l'éclatement et à la traction, la stabilité dimensionnelle selon le milieu dans lequel est immergée la membrane [4].

II.4.3. Propriétés physico-chimiques

La capacité d'échange, la conductivité électrique et la permselectivité,...etc. sont les propriétés physico-chimiques de la membrane, dont nous sommes mentionnés en détail le point sur les plus importantes [4].

II.4.3.1. Capacité d'échange

La capacité d'échange représente le nombre de groupements fonctionnels que contient un échangeur d'ions par unité de masse de l'échangeur déshydraté. La valeur de la capacité d'échange est théoriquement en relation avec le nombre de sites greffés au sein de la membrane [4], [42]. En réalité, la valeur de cette capacité d'échange peut varier selon l'électrolyte en fonction de paramètres d'ordre stérique contrôlant l'accessibilité des sites fonctionnels de l'ion échangeable. Ces paramètres sont par exemple le taux de gonflement et de réticulation du faisceau macromoléculaire de la membrane ainsi que la taille des contre-ions échangés.

II.4.3.2. Permselectivité

Une membrane échangeuse d'ions séparant deux solutions électrolytiques est dite sélective si elle assure le passage exclusif des contre-ions tout en empêchant la migration



ions. La permselectivité d'une membrane n'est pas constante. Elle dépend de la nature des solutions et de leurs concentrations. La permselectivité est définie à partir du nombre de transport du contre-ion. Cependant, La sélectivité d'une membrane est une propriété très importante dans le domaine des capteurs chimiques [4].

II.4.3.3. Conductivité électrique

Une bonne conductivité électrique présente la perméabilité aux contre-ions sous une différence de potentiel donnée doit être aussi grande que possible [4].

II.4.3.4. Résistance électrique

La résistance électrique de la membrane doit être la plus faible possible afin d'éviter des chutes ohmiques élevées. Elle dépend, non seulement, de la nature des ions qui transportent le courant mais aussi de la nature du matériau polymère [4], [42], de sa teneur en eau et de son degré de réticulation et de la concentration de la solution dans laquelle la membrane est équilibrée.

II.4.3.5. Gonflement des membranes

Les membranes sont des matériaux insolubles. Mais comme leur réseau macromoléculaire est lacunaire et contient des fonctions hydrophiles (sites échangeurs d'ions), les ions mobiles et le solvant peuvent pénétrer à l'intérieur et provoquer un gonflement [4], [42]. Ce phénomène de gonflement des membranes s'explique par la tendance des ions fixes et mobiles à se solvater. En phase aqueuse, les principaux paramètres qui favorisent le gonflement sont: un faible taux de réticulation, un fort caractère hydrophile du site échangeur d'ion, une forte capacité d'échange, une solvatisation importante et une faible concentration de la solution externe.

II.4.3.6. Stabilité chimique et thermique

La stabilité chimique et thermique est bonne lorsque les membranes doivent être fonctionné dans un domaine de pH entre 1 à 14, en présence d'agents oxydants, d'agresseurs chimiques, biochimiques et à des températures élevées [4], [42].

II.4.3.7. Exclusion ionique et potentiel de Donnan

La perméabilité sélective à un seul type d'ions est en grande partie due au phénomène de répulsion électrostatique. En effet, pour une membrane cationique, les anions fixés sur la matrice polymère sont en équilibre (pour assurer l'électroneutralité obligatoire de la membrane) cations mobiles (contre-ions). De ce fait, les anions libres contenus dans l'électrolyte sont presque totalement rejetés de la membrane. Ce rejet est appelé exclusion de D



référence à celui qui le premier a analysé ce comportement spécifique des membranes. Les figures II.2, II.3 et II.4 présentent les profils de concentration des ions fixes et mobiles ainsi que le gradient de potentiel, entre la membrane et la solution. Ces figures montrent que la concentration des contre-ions dans la membrane est plus élevée que celle dans la solution. Par contre, la concentration des co-ions est plus élevée en solution. Ces gradients de concentration agissent comme forces motrices d'un transport par diffusion des espèces ioniques. D'autres part, cette diffusion des charges dans des sens opposés conduit à la création des charges spatiales qui compensent l'effet du gradient de concentration et établissent un équilibre entre la tentative de diffusion d'un côté et l'établissement d'une différence de potentiel de l'autre. Cette différence de potentiel électrique est appelée potentiel de Donnan [4], [42].

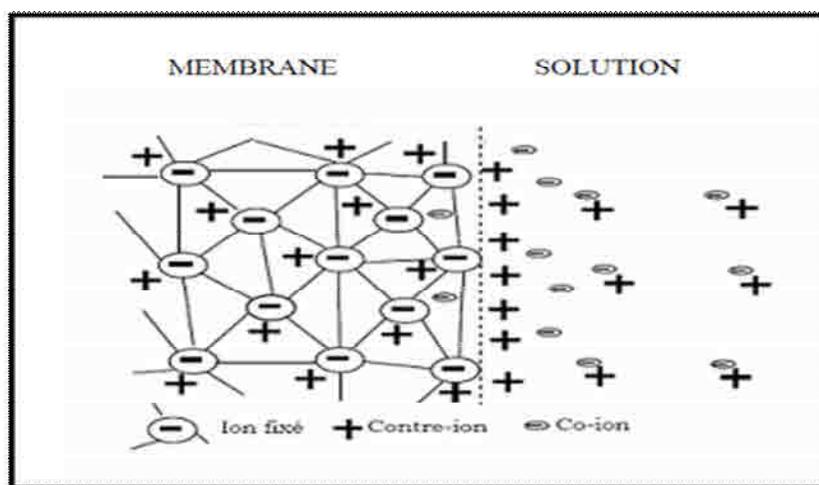


Figure II.2:

Schéma illustre la distribution des ions entre la solution et la membrane échangeuse de cations

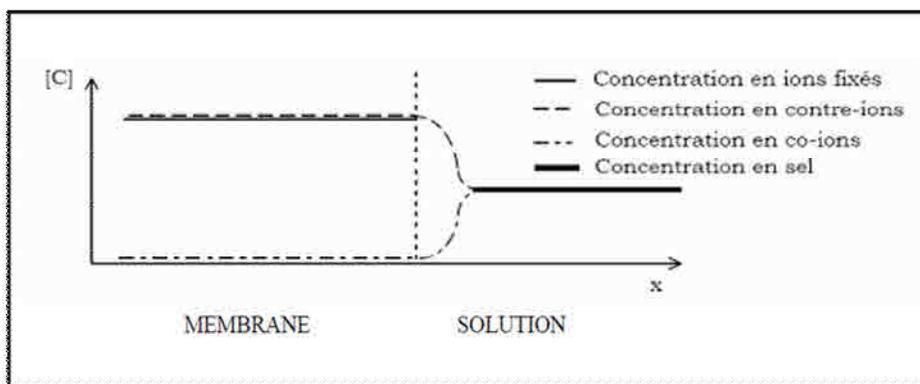


Figure II.3:

Schéma présente le profil de concentration



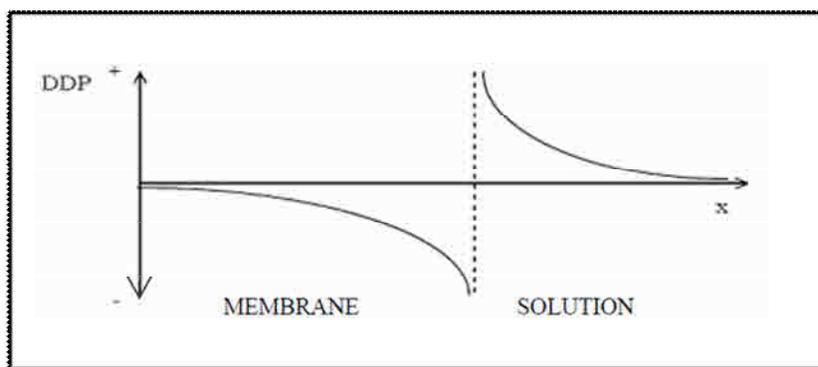
**Figure II.4:**

Schéma illustre le potentiel de Donnan à l'interface membrane-solution

II.5. Techniques de déposition de la membrane polymérique

Les techniques de déposition de la membrane polymérique à proximité des transducteurs jouent un rôle important dans le bon fonctionnement des capteurs chimiques, où la membrane polymérique peut être déposée directement sur le transducteur. La technologie de dépôt des films minces s'oriente vers des méthodes très répandues qui permettent d'obtenir des dépôts avec des propriétés agréables. Ces techniques d'élaboration sont simples, nécessitent pas d'équipements spéciaux et sont compatibles avec bon nombre de substrats ou de molécules chimiques [3], [43].

Donc, il est possible de trouver dans la littérature différents types de capteurs chimiques dont la membrane polymérique déposée par plusieurs méthodes: Micro-goutte, Spin coating, Dip coating, Mono-couches auto-assemblées (SAMs)...etc. Ces techniques de dépôts ont été largement étudiées [44] et seront décrites en détail dans les paragraphes qui suivent.

II.5.1. Micro-goutte

Cette méthode consiste à venir déposer manuellement une microgoutte entre 8 μ l et 15 μ l à l'aide d'une micropipette directement sur la partie active du capteur. Cette technique est plus utilisée aux laboratoires. Elle est simple, ne nécessite ni matériel spécifique ni compétence particulière. De plus, il n'y a aucune perte du produit déposé. Elle est très utilisée pour le dépôt de substance onéreuse. Cette technique nous permet d'estimer rapidement la capacité de détection des membranes et leur adhérence sur le substrat. Néanmoins, la reproductibilité de cette technique est très aléatoire (variation d'épaisseur et de dimension). L'inconvénient majeur de cette méthode c'est l'inhomogénéité du dépôt. Toutefois, ces inconvénients sont éliminés lorsque le dépôt est accompli par un automate. Cette technique de dépôt auto-

très utilisée pour les puces à ADN permettant ainsi de créer des matrices (micro plusieurs dizaines de microgouttes espacées régulièrement et de taille identique [3], [45].



II.5.2. Tournette (Spin-coating)

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation (plusieurs milliers de tours/min) une solution déposée (membrane) en excès sur un substrat. La force centrifuge à un étalement de la solution sur toute la surface du substrat (Figure II.5). Le surplus est évacué de la surface. L'épaisseur finale et les autres propriétés de la couche dépendent essentiellement de la vitesse de rotation du substrat, de la viscosité de la solution et de sa tension de surface. Cette technique à l'avantage d'être facilement mise en œuvre, simple. Elle produit des couches minces très uniformes avec une excellente reproductibilité [3].

Les dépôts de couches minces par spin-coating sont utilisés depuis des dizaines d'années pour de nombreuses applications [45-54]. Par exemple, elle est considérée comme une technique de base de la microélectronique classique.

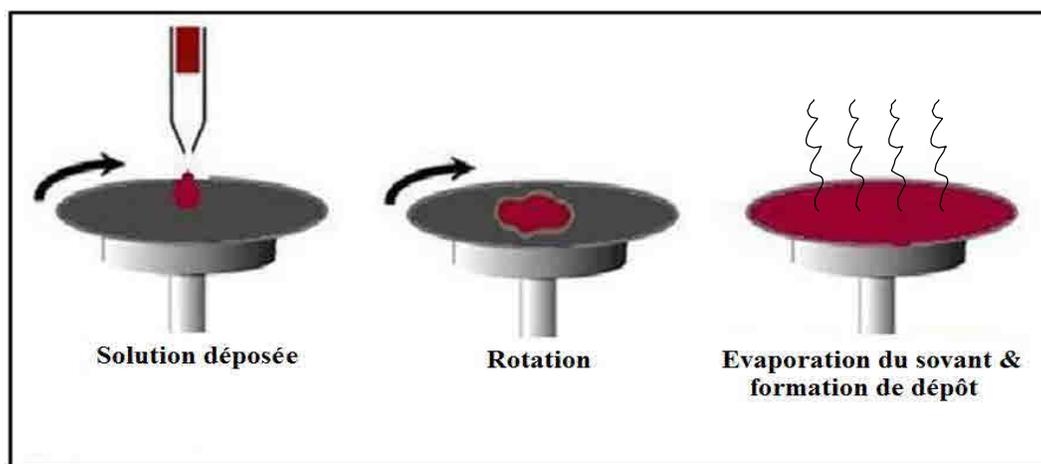


Figure II.5:

Schéma illustre les étapes de formation de dépôt par Spin-coating

II.5.3. Trempage (Dip-coating)

Cette méthode consiste à déposer une mince membrane de solution sur un substrat de verre, pyrex, silice ou de graphite, telle que ce dernier a été utilisé dans le présent travail.

L'immersion des substrats s'effectue par son trempage répété dans la solution. Entre chaque trempage, le solvant est évaporé à l'air ambiant (Figure II.6). Le recouvrement doit être complet pour empêcher toute altération de la réponse de l'électrode due à un contact entre le conducteur et la solution [3]. Donc, pour obtenir une couche uniforme; l'épaisseur de la couche est dépend principalement à la vitesse de retrait, à la surface du substrat et par la viscosité de la solution. Cette technique offre des avantages d'être simple, reproductible, produire de



de haute qualité et permet de calculer l'épaisseur du film déposé [55-60]. Benounis et al ont préparés des capteurs chimiques dont la membrane est réalisée par cette méthode [61-67].

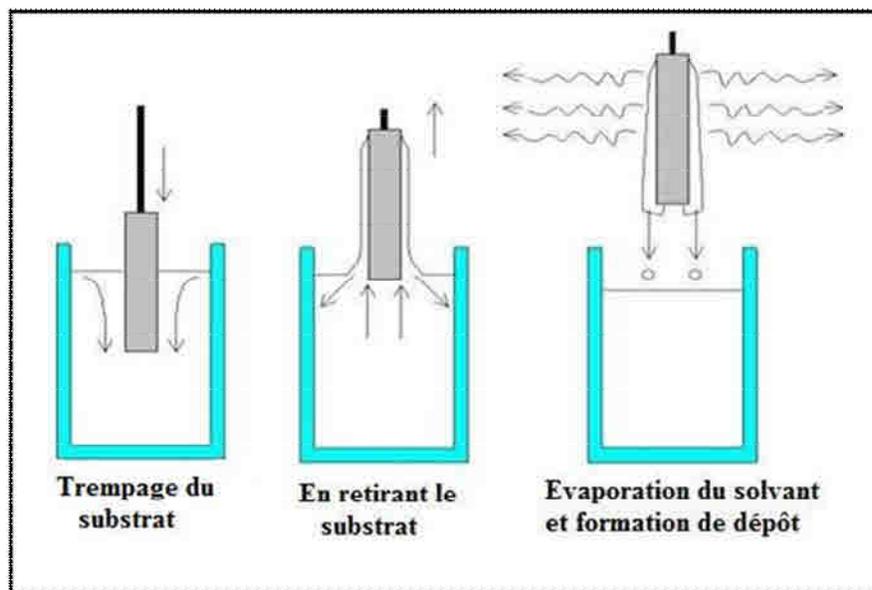


Figure II.6:

Schéma présente les étapes de formation de dépôt par Dip-coating

II.5.4. Mono-couches auto-assemblées (SAMs)

Selon Schreiber «les mono-couches auto-assemblées sont des arrangements moléculaires ordonnés qui sont formés spontanément par adsorption d'un surfactant possédant un groupement présentant une affinité spécifique pour un substrat». Les mono-couches se forment spontanément sous des conditions adéquates (nature et propriétés des solvants, température de la solution), dans un temps compris entre quelques minutes et plusieurs heures et par simple immersion d'un substrat solide dans une solution de molécules actives (Figure II.7). Ces molécules sont généralement constituées d'une longue chaîne carbonée terminée par deux groupements chimiques. L'un à une affinité marquée avec la surface (groupement réactif) et l'autre à des fonctions chimiques spécifiques qui seront celles de l'interface organique (groupement fonctionnel) [1]. Ces mono-couches ont aussi trouvé une large application en biologie puisqu'elles peuvent être fonctionnalisées avec des molécules biologiquement actives. Ceci permet de mieux comprendre les phénomènes qui régissent l'adhésion des cellules et des protéines. Nombreuses sont donc les applications technologiques potentielles de cette classe de matériaux entant que capteurs chimiques ou biologiques [68-70].



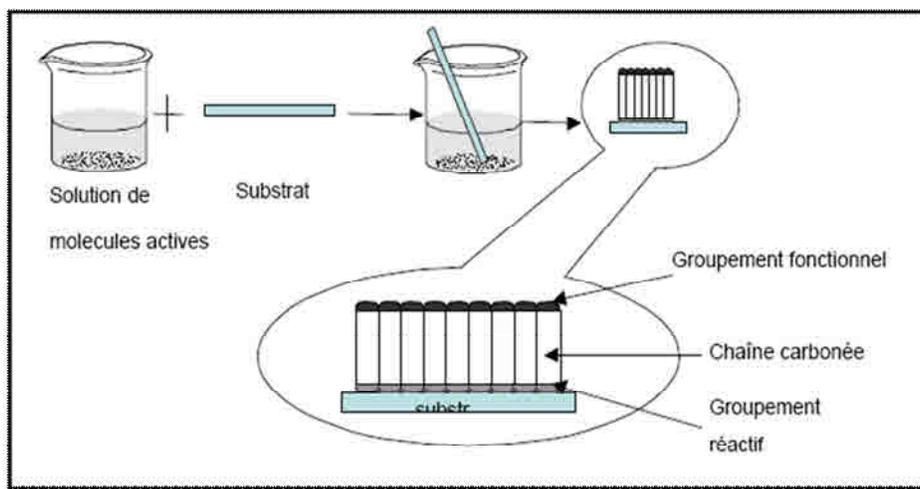
**Figure II.7:**

Schéma illustre la formation de dépôt par SAMs

II.6. Conclusion

Dans le cadre de ce chapitre, les principales composantes impliquées dans la construction d'un capteur chimique ont été étudiées. Parmi ces composantes, la membrane à base de PVC constitue d'ionophores, de plastifiants et de PVC qui sont largement employées malgré leur coût relativement important.

En plus, les techniques de dépôt par Dip-coating et Mono-couche auto-assemblées (SAMs) ont été décrites. Ces deux techniques seront utilisées dans notre travail, toute en tenant compte du transducteur, de membrane polymérique et de nombreux paramètres, tel que la force ionique, le pH du milieu réactionnel et la diffusion des ions [4], [71]. Par suite, le contrôle des propriétés de la membrane déposée est un élément crucial au développement du capteur chimique. Elle détermine la réactivité, l'adhésion et exige la stabilité pour être efficace. De plus, Elle peut influencer la réalisation du capteur chimique. Aussi bien, la durée de conservation, le temps de récupération, la sensibilité et la gamme linéaire accessible [71]...etc. Donc, l'application des capteurs chimiques pour la détection des métaux lourds reste à nos jours un axe de recherche de laboratoires. Le développement industriel est freiné par les propriétés des couches sensibles [3,4].

L'une des principales difficultés dans ce domaine est de trouver un matériau présentant une affinité très forte pour une classe d'ions tout en ayant une sélectivité faible pour espèces chimiques.



II.7. Références bibliographiques

- [1] S. Helali, Conception et réalisation de matériaux biofonctionnels pour des dispositifs capteurs impedimétriques, Thèse de l'Ecole Central, Lyon, (2005).
- [2] H. Boulehdid, Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE, Thèse de l'Université Libre, Bruxelles, (2007).
- [3] I. Humenyuk, Développement des microcapteurs chimiques chemfets pour l'analyse de l'eau, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, (2005).
- [4] K. M. Trésor, Développement d'électrodes sélectives pour l'analyse de composés d'intérêt pharmaceutique: Antipaludeens et Halogénures, Thèse de l'Institut de Pharmacie, (2008).
- [5] F. Faridbod, M. R. Ganjali, R. Dinarvand, P. Norouzi, The fabrication of potentiometric membrane sensors and their applications. *J. Afri. Biotechnology, Rev*, 6 (25), 2960-2987, (2007).
- [6] R. Eugster, T. Rosatzin, B. Rusterholz, B. Aebersold, U. Pedrazza, D. Rüegg, A. Schmid, U. E. Spichiger, W. Simon, Plasticizers for liquid polymeric membrane of ion-selective chemical sensors, *Anal. Chim. Acta* 289, 1-13, (1994).
- [7] M.P. Gloton, M. Turmine, A. Mayaffre, P. Letellier, Électrodes à membrane indicatrices de surfactifs cationiques. Variation des propriétés électriques de la membrane en fonction de sa composition. *J. Can. Chem*, 71, (1993).
- [8] Zholt Kormosh, Iryna Hunka et Yaroslav Bazel, Preparation and Characterization of a Diclofenac Sensitive Electrode Based on a PVC Matrix Membrane, *Slov. Chim. Acta*, 55, 261–267, (2008).
- [9] R. K. Mahajan , R. Kaur, V. Bhalla, M. Kumar, T. Hattori, S. Miyano, Mercury(II) sensors based on calix[4]arene derivatives as receptor molecules, *Sensors and Actuators B* 130, 290–294, (2008).
- [10] F. Jalali, E. Arkan, G. Bahrami, Preparation of a gabapentin potentiometric sensor and its application to pharmaceutical analysis, *Sensors and Actuators B* 127, 304–309, (2007).
- [11] H. E. K. Erturun, M. Yilmaz, E. Kilic, Construction of an anion-selective electrode: dichromate-selective electrode, *Sensors and Actuators B* 127, 497–504, (2007).
- [12] A.V. Legin, V.A. Babain, D.O. Kirsanov, O.V. Mednova, Cross-sensitive rare earth metal ion sensors based on extraction systems, *Sensors and Actuators B* 131, 29–36, (2008).
- [13] X. J. Liu, B. Peng, F. Liu, Y. Qin, Potentiometric liquid membrane pH sensors based on calix[4]-aza-crowns, *Sensors and Actuators B* 125, 656–663, (2007).



- [14] H. A. Zamani, M. R. Ganjali, M. J. Pooyamanesh, Zinc(II) PVC-based membrane sensor based on 5,6-Benzo-4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]hexacos-5-ene, *J. Braz. Chem. Soc.*, 17 (1), 149-155, (2006).
- [15] H. R. Pouretedal, M. Shamsipur, A PVC-based Cryptand C2B22 Membrane Potentiometric Sensor for Zinc (II), *J. Anal. Chem.*, 362, 415-418, (1998).
- [16] B. Drimtri, Papkovsky, G. J. Mohr, O. S. Wolfbeis, New polar plasticizers for luminence-based sensors, *Ana. Chim. Acta*, 337, 201-205, (1997).
- [17] M. M. Zareh, M. A. AKL, A. K. Gohneim, M. H. Abd el-Aziz, PVC-Membrane electrodes based on 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6 ethers for determination of silver, *J. Turk. Chem.*, 31, 449 – 456, (2007).
- [18] M. R. Ganjali, Z. Memari, F. Faridbod, P. Norouzi, Samarium microsensor: An asymmetric potentiometric membrane sensor, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, 1169-1179, (2008).
- [19] M. R. Ganjali, P. Norouzi, M. Rezapour, F. Faridbod, M. R. Pourjavid, Supramolecular Based Membrane Sensors, *Sensors, Rev.*, 6, 1018-1086, (2006).
- [20] M. Bochenska, Structural aspects of host molecules acting as ionophores in ion-selective electrodes, *J. Molecular Structure*, 450, 107-115, (1998).
- [21] U. E. Spichiger, Keller, Ionophores, ligands and reactands, *Analytica Chimica Acta*, 400, 65-72, (1999).
- [22] M. M. Ardakani, M. S. Jalayer, J. Safari, Z. Sadeghi, H. R. Zare, Salicylate poly(vinyl chloride) membrane electrode based on (2-[(E)-2-(4-nitrophenyl) hydrazono]-1-phenyl-2-(2-quinoly)-1-ethanone) Cu(II), *Analytical Biochemistry*, 341, (2005).
- [23] M. M. Ardakani, A. Sadeghi, M. S. Niasari, Highly selective thiocyanate membrane electrode based on butane-2, 3-dione bis(salicylhydrazonato)zinc(II) complex, *Talanta*, 66, 837–843, (2005).
- [24] V. K. Gupta, R. N. Goyal, M. Al Khayat, P. Kumar, N. Bachheti, A new Zn (II)-selective potentiometric sensor based on 4-tert-butylcalix [4]arene in PVC matrix, *Talanta*, 69, 1149–1155, (2006).
- [25] M. Bochenska, M. Hoffmann, U. Lesinska, E. Luks, W. R. Paryzek, Lower rim substituted tert-butylcalix[4]arenes. Part 8: Calix[4]arenes with dialkoxyphosphoryl functions. Synthesis and complexing properties, *Tetrahedron*, 61, 12307–12313, (2005).
- [26] K. Kimura, Y. Tsujimura, M. Yokoyama, Silicone-rubber membrane sodium-ion sensors based on calix[4]arene neutral carriers, *Appl. Chem.*, 67 (7), 1085-1089, (1995).
- [27] I. M. Ziegler, F. Billes, Optical spectroscopy and theoretical studies in calixarene c
Rev, *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 58, 19–42, (2007).



- [28] R. Ludwig, N. Thi, K. Dzung, Calixarene-based molecules for cation recognition, *Sensors*, 2, 397- 416, (2002).
- [29] X. J. Liu, B. Peng, F. Liu, Y. Qin, Potentiometric liquid membrane pH sensors based on calix[4]-aza-crowns, *Sensors and Actuators B* 125, 656–663, (2007).
- [30] H. A. Zamani, G. Rajabzadeha, M. R. Ganjali, Construction of a novel potentiometric terbium(III) membrane sensor and its application for the determination of terbium ion in binary mixture and fluoride ion in a mouth wash preparation, *J. Braz. Chem. Soc*, 17 (7), 1297-1303, (2006).
- [31] P. Norouzi, M. R. Ganjali, A. Ahmadlinezhad, M. Adib, Novel Neodymium(III) Membrane Sensor based on N-(2-Furylmethylene)pyridine-2,6-diamine, *J. Braz. Chem. Soc*, 17, (7), 1309-1315, (2006).
- [32] F. Faridbod, M. R. Ganjali, R. Dinarvand, P. Norouzi, Developments in the field of conducting and non-conducting polymer based potentiometric membrane sensors for ions over the past decade, *Sensors, Rev*, 8, 2331-2412, (2008).
- [33] W. E. Morf, F. D. N. Rooij, E. Pretsch, Influence of cationic and anionic additives on the electrical properties of ionophore-based ion-selective membranes, *J. Electroanalytical Chem*, 581, 265–274, (2005).
- [34] M. R. Ganjali, F. Mizani, M. S. Niasari, M. J. Bakht, Novel potentiometric membrane sensor for the determination of trace amounts of chromium (III) ions , *J. Jap. Ana. Chem. Soc.*, Vol. 19, 235-238, (2003).
- [35] M. I. S. Verissimo, J. P. Oliveira, M. Teresa, S. R. Gomes, Determination of the total hardness in tap water using acoustic wave sensors, *Sensors and Actuators B* 127, 102–106, (2007).
- [36] V.D. Vaze, A.K. Srivastava, Determination of pyridoxine hydrochloride in pharmaceutical preparations by calixarene based potentiometric sensor, *J. Phar and Biom Analysis* 47, 177–182, (2008).
- [37] A.V. Legin, V.A. Babain, D.O. Kirsanov, O.V. Mednova, Cross-sensitive rare earth metal ion sensors based on extraction systems, *Sensors and Actuators B* 131, 29–36, (2008).
- [38] A. K. Singh, U. P. Singh, S. Mehtab, V. Aggarwal, Thiocyanate selective sensor based on tripodal zinc complex for direct determination of thiocyanate in biological samples, *Sensors and Actuators B* 125,453–461, (2007).
- [39] V. V. Egorov, A. A. Bolotin, O. S. Koronevich, Lipophilic ionic additive for controlling the selectivity of ion-selective electrodes reversible to cations of nitrogen-containing organic compounds, *J. Ana. Chem*, 61 (11), 1124-1129, (2006).



- [40] M. M. Ardakani, M. S. Niasari, M. Jamshidpoor, Selective nitrate poly(vinylchloride) membrane electrode based on bis(2hydroxyacetophenone)ethylenediimine vanadyl (IV), *Sensors and Actuators B* 101, 302–307, (2004).
- [41] B. Peng, J. Zhu, X. Liu, Y. Qin, Potentiometric response of ion-selective membranes with ionic liquids as ion-exchanger and plasticizer, *Sensors and Actuators B* 133, 308–314, (2008).
- [42] S. Benslimane, Etude expérimentale et modélisation de la courbe (I-V) Intensité-Potentiel de membranes échangeuses d'ions, Thèse de Magistère de l'Université de Hadj Lakhdar, Batna, (2007).
- [43] T. Doneux, Caractérisation par électrochimie et spectroscopie infrarouge in situ d'une électrode d'or (111) modifiée par du 2-mercaptobenzimidazole, Thèse de l'Université Libre, Bruxelles, (2005).
- [44] L. Barthet, Contribution à l'évaluation de l'impact sur les écosystèmes de la valorisation de résidus de procédés thermique en BTP, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2003).
- [45] B. Torbiero, Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, (2006).
- [46] T. Mazingue, Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques, Thèse de l'Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III, (2005).
- [47] H. A. Arida, J. P. Kloock, M. J. Schöning, Novel organic membrane-based thin-film microsensors for the determination of heavy metal cations, *Sensors*, 6, 435-444, (2006).
- [48] S. Sadeghi, S. Doosti, Novel PVC membrane bulk optical sensor for determination of uranyl ion, *Sensors and Actuators B* 135,139–144, (2008).
- [49] W. Chen, J. Zhang, Q. Fang, S. Li, J. Wu, F. Li, K. Jiang, Sol-gel preparation of thick titania coatings aided by organic binder materials, *Sensors and Actuators B* 100, 195–199, (2004).
- [50] http://www.ece.gatech.edu/research/labs/vc/packaging/theory/spin_theory.html
- [51] http://en.wikipedia.org/wiki/Spin_coating
- [52] <http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf>
- [53] <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>
- [54] <http://adsabs.harvard.edu/abs/2008APS.MAR.C1062M>
- [55] <http://www.science.unitn.it/~gcsmf/facilities/dip-coating.htm>
- [56] http://www.ytca.com/dip_coating
- [57] <http://www.engineerlive.com/Chemical>
- [58] Engineer/Materials/Precision_dip_coating_for_the_fabrication_of_thin_films/2122
- [59] <http://www-phlam.univ-lille1.fr/pub/f/themas/phot/materiaux/Dip%20coating.htm>



- [60] <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>
- [61] M. Benounis, N. J. Renault, H. R. Lamartine, I. D. Bonnamour, Detection of heavy metals by an optical fiber sensor with a sensitive cladding including a new chromogenic calix[4]arene molecule, *Materials Science and Engineering, C* 26, 364-368, (2006).
- [62] M. Benounis, T. Aka-Ngnui, N. J. Renault, J. P. Dutasta, NIR and optical fiber sensor for gases detection produced by transformation oil degradation, *Sensors and Actuators A* 141,76–83, (2008).
- [63] M. M. Ardakani, P. Pourhakkakb, M. S. Niasarib, Potentiometric coated wire electrode for salicylate based on Zinc(II) acetylacetonate, *J. Braz. Chem. Soc.* 18 (4), 782-788, (2007).
- [64] A. Abdelghani, N. J. Renault, SPR Fiber sensor sensitized by fluorosiloxane polymers, *Sensors and Actuators B* 74, 117-123, (2001).
- [65] M. Benounis, N. J. Renault, J. P. Dutasta, K. Cherif, A. Abdelghani, Study of a new evanescent wave optical fiber sensor for methane detection based on cryptophane molecules, *Sensors and Actuators B* 107, 32–39, (2005).
- [66] M. H. Arbab-zavar, G. H. Rounaghi, E. R. Fahmideh, Strontium ion-selective electrode based on 18-crown-6 in PVC matrix. *J. Asian. Chem*, 21 (3), 2224-2232, (2009).
- [67] A. Shokrollahi, M. Ghaedi, M. Montazerozohori, N. Khanjari, M. Najibzadeh, Construction of a new uranyl-Selective electrode based on a new Ionophore: Comparison of the effect additive on electrode responses, *J. Chin. Chem. Soc.* 56, 812-821, (2009).
- [68] K. R. Mendes, R. S. Freire, C. P. Fonseca, S. Neves, L. T. Kubota, Characterization of self-assembled thiols monolayers on gold surface by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (6), 849-855, (2004).
- [69] F. S. Damos, R. C.S. Luz, L. T. Kubota, Electrochemical properties of self-assembled monolayer based on mono-(6-deoxy-6-mercapto)-cyclodextrin toward controlled molecular recognition, *Electrochimica Acta*, 53, 1945–1953, (2007).
- [70] www.Wikipedia.com
- [71] C. Chouteau, Développement d'un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à cellule algales, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2004).



–Chapitre III:–

Mise en œuvre expérimentale



III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on présentera brièvement le matériel, le montage expérimental et les techniques d'analyses électrochimiques utilisées.

Dans un premier temps, on présentera les appareillages de mesure. Ensuite, on décrira la cellule électrochimique et les différents types d'électrodes et de réactifs utilisés.

Dans un second temps, seront présentées les techniques d'analyses électrochimiques utilisées dans notre étude. Une large partie sera consacrée aux techniques électrochimiques de mesure (voltampérométrie et potentiométrie).

III.2. Appareillages, réactifs et solutions

III.2.1. Appareillages

Dans la partie expérimentale, les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un Potentiostat/Galvanostat.

III.2.1.1. Potentiostat/Galvanostat

Le potentiostat est un appareil qui permet d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre électrode nécessaire pour obtenir une différence de potentiel désirée, entre l'électrode de travail et celle de référence. Indépendamment des propriétés électriques de la cellule, le potentiostat permet également d'imposer un courant à l'électrode de travail. Lorsque le potentiel est la variable contrôlée dans un potentiostat, le courant est la variable mesurée et vice versa. Dans ce cas, le potentiostat/galvanostat utilisé est de marque 273A EG&G PAR de la société Princeton Applied Research (PAR) (Figure III.1). Ce potentiostat est piloté par un ordinateur. Les données sont récoltées et analysées grâce au logiciel power suite software [1].



Figure III.1:

Photo du Potentiostat/Galvanostat 273A EG&G PAR



III.2.1.2. Description de la cellule électrochimique

Toutes les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule en verre pyrex de 50 ml (Figure III.2). Elle est munie d'un couvercle à cinq ouvertures conçus pour fixer les trois électrodes de mesure: l'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de référence. Elles seront mentionnées dans les paragraphes suivants. Deux autres orifices sont destinés aux tubes d'arrivée et de sortie de gaz inerte (azote) afin de pouvoir désaérer la solution. Le couvercle est fixé sur la cellule par deux crochets [1]. L'étanchéité est assurée par l'intermédiaire d'un joint, au sein de la cellule électrochimique on a aussi:

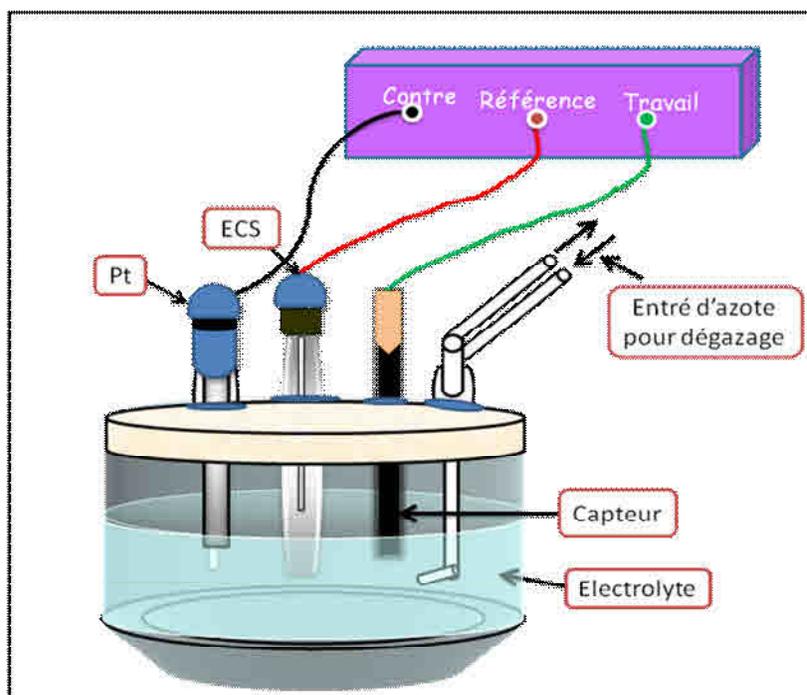


Figure III.2:

Schéma d'une cellule électrochimique

III.2.1.2.1. Electrolytes support

Les électrolytes supports sont des composés (sel, acides, bases) fortement solubles et dissociés, Leur rôle est d'homogénéiser la conductivité électrique.

III.2.1.2.2. Electrodes

- **Electrode de référence:** L'électrode de référence utilisée dans ce travail est une électrode au calomel saturée (Hg_2Cl_2) de chlorure de potassium (KCl). Son p 25°C par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) est de 0.244V. L'éle calomel saturée est séparée de la solution électrolytique par une allonge rempli



saturé et terminée par un embout en verre fritté. Cette allonge présente un élément de conduction ionique sans diffusion entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. L'utilisation de ce type d'électrode offre une meilleure stabilité en fonction du temps, ce qui se traduit par une fidèle reproductibilité des résultats.

- **Contre électrode** appelée aussi « une électrode auxiliaire »: est un matériau conducteur qui permet de mesurer le courant circulant dans la cellule électrochimique. Dans notre cas, on utilise le platine.
- **Electrodes de travail**: les électrodes de travail utilisées dans la partie expérimentale sont des substrats de graphite celles préparées selon le protocole décrit dans les paragraphes suivantes.

III.2.1.3. Montage expérimental

Dans la figure III.3, on présente le schéma de base d'un montage expérimental. Les électrodes sont plongées dans la solution test et reliées au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre. Cependant, l'appareil de mesure ou le Potentiostat/Galvanostat 273A EG&G PAR utilisé est piloté par un ordinateur. Les données sont récoltées et analysées grâce à un logiciel power suite software [2,3].

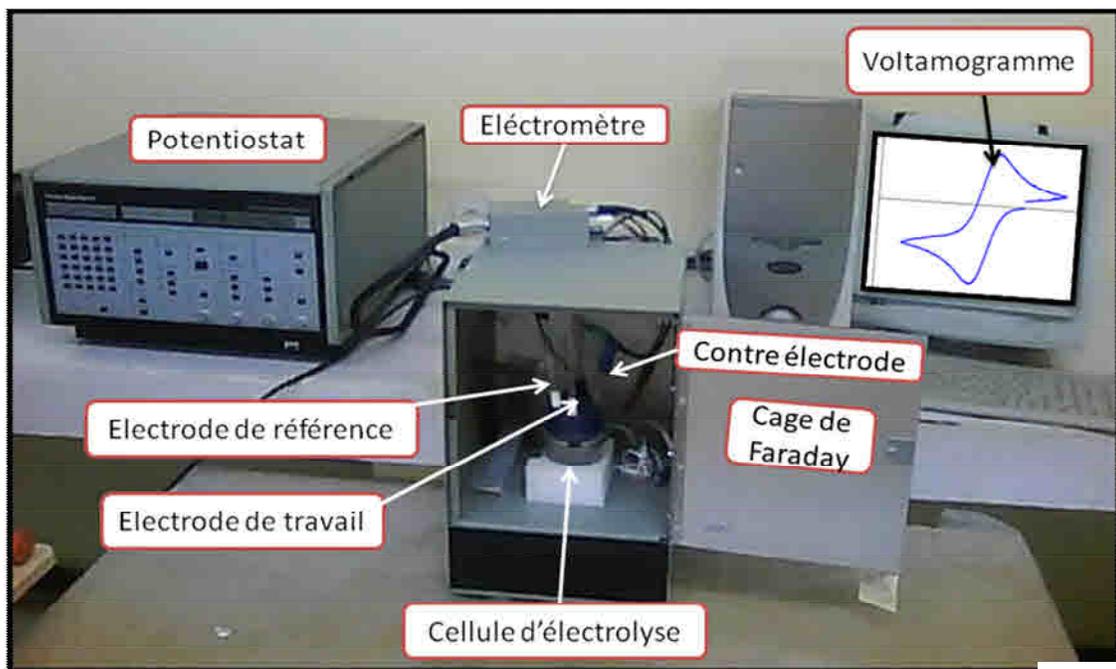


Figure III.3:

Schéma de base d'un montage expérimental



III.2.2. Réactifs et solutions

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

— Tableau III.1:—

Liste des produits chimiques

Produit	Formule brute	Pureté%	Densité	Masse molaire (g/mole)	Producteur
Chlorure de polyvinyle	PVC-hpm	99		1500000	Aldrich
Zéolite Na(A)	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_3)_{12}(\text{SiO}_2) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	99		2706.96	Aldrich
Nitrophényloctyléthe	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	≥ 99		251.33	Fluka
Dodecyle sebacate	$\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_4$	≥ 97		426.69	Fluka
Tétra hydrofurane	THF	99	0.887	72.11	Aldrich
Sulfate de zinc	$\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99		287.39	Aldrich
Chlorure de sodium	NaCl	99		58.44	Merck
Acide acétique	CH_3COOH	99-100	1.05	60.05	Aldrich
Acétate de sodium	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100		136.08	Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	36	1.18	36.46	Fluka
Acide borique	H_3BO_3	99		61.83	Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	99		40	Fluka
Acide sulfurique	H_2SO_4	98	1.84	98	Fluka

III.3. Elaboration des capteurs chimiques

Dans ce travail, on procède à l'élaboration de deux types de capteurs chimiques. Le premier type à base de couche de Zéolite auto-assemblée et le deuxième à base de membrane polymérique. En raison de leurs avantages, les capteurs sont caractérisés par la précision, la facilité de préparation, la faible taille, le temps de réponse court, la gamme dynamique large et le faible coût [4,5].



III.3.1. Capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée

III.3.1.1. Traitement de surface des électrodes de graphite

Les électrodes de graphite de catégorie spectroscopique (30 millimètres de long et 6 millimètres dans le diamètre) sont soumises à un traitement mécanique avec des papiers métallurgiques à différent grade (rugosité décroissante). Pour éliminer toute les impuretés organiques, les électrodes sont nettoyées avec l'acétone et avec sonication aux ultrasons pendant 5 minutes, rincées avec de l'eau distillé et séchées [6].

III.3.1.2. Activation chimique et fonctionnalisation de surface du capteur

Une fois le nettoyage des électrodes de graphite terminé, on procède à l'activation chimique de la surface. L'objectif de cette activation consiste à créer des groupements fonctionnels carboxyliques sur l'électrode de graphite. Donc, une partie d'électrode est immergé dans une solution d'acide sulfurique de 1M pendant 10 minutes. Enfin, l'électrode de graphite est rincée avec de l'eau distillée et puis séché. Ensuite, on procéda au dépôt de couche auto-assemblée de Zéolite sur la surface activée du graphite. Donc, la surface activée séchée est immergée dans une solution d'acide sulfurique concentrée dont lequel une quantité de Zéolite-Na(A) (ionophore ou molécule sensible) est dissoute. Après quelques heures, une monocouche moléculaire de Zéolite est formée sur la surface du graphite activée [7].

III.3.2. Capteurs à base de membrane polymérique

III.3.2.1. Préparation des membranes polymériques

Une multitude de travaux montrent que la nature et les proportions des différents constituants des membranes polymériques conditionnent les propriétés physico-chimiques et mécaniques de celles-ci.

L'importante littérature consacrée à la construction et à la caractérisation des capteurs ion-sélectifs à membrane polymérique, montre que le chlorure de polyvinyle à haut poids moléculaire est le polymère le mieux adapté à cette application [4]. Alors, on l'a retenu et utilisé comme support. Comme son emploi nécessite un plastifiant, le nitrophényloctyléther (NPOE) ou le dioctylsébacate (DOS) ont été testés comme solvants médiateurs ou plastifiants, pour obtenir une membrane de consistance adéquate (ni trop dure, ni trop molle).

Dans notre étude, les membranes polymériques sont préparées à partir de deux types de cocktails. Le premier cocktail est préparé en dissolvant dans 5ml de THF des quantités de DOS et de Zéolite. Le second est préparé en dissolvant des quantités de PVC, de o- de Zéolite dans la même quantité de THF (Schéma III.4). Chaque cocktail préparé (Fig



est agité jusqu'à parfaite dissolution. Un traitement final par sonication aux ultrasons pendant 5 minutes, permet une dispersion complète de ligand au sein du cocktail [8].

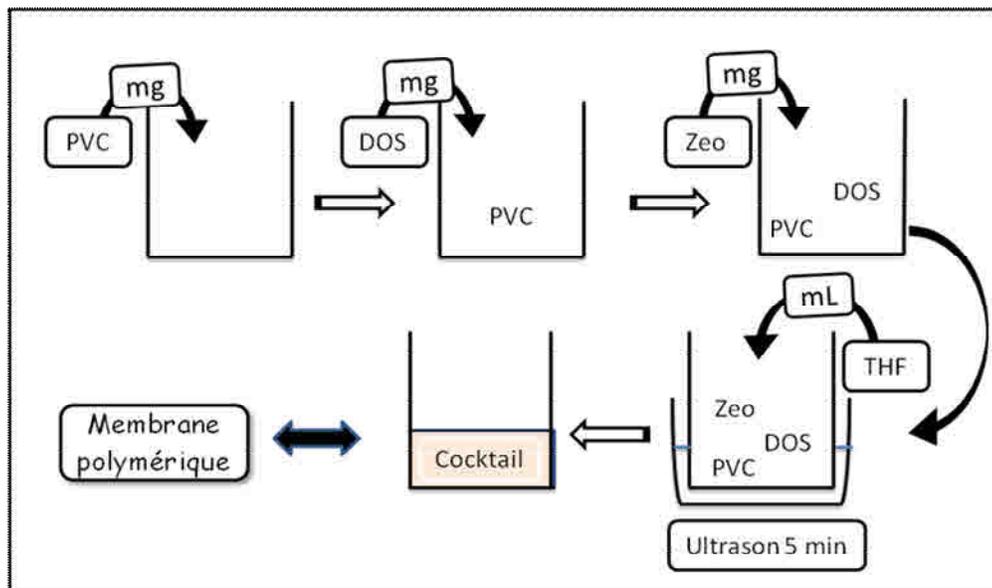


Figure III.4:

Etapes de préparation d'une membrane polymérique



Figure III.5:

Photo de quelques membranes polymériques élaborés

III.3.2.2. Elaboration des capteurs à base de membrane polymérique

Après l'étape de nettoyage des électrodes de graphite, une partie du graphite est immergée dans l'un des cocktails décrits précédemment (Figure III.5). Pour avoir des couches fines et homogènes, la méthode de Dip-coating (l'immersion répétée d'électrode) est utilisée. Plusieurs immersions d'électrode sont utilisées avec un temps d'arrêt de quelques secondes après chaque immersion. Afin de permettre une évaporation aussi lente que possible d



pour éviter les défauts d'origine physique ou mécanique de la membrane (présence de bulles d'air, épaisseur non homogène, présence d'un résidu de solvant) [9,10], le capteur à base de membrane est stabilisé au cours de la nuit à température ambiante (Figure III.6).

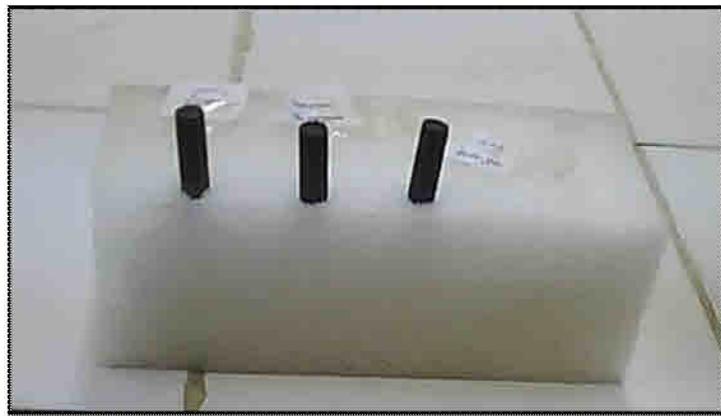


Figure III.6:
Photo de quelques capteurs à base de membrane polymérique

III.3.3. Conditionnement des capteurs élaborés

Les deux types de capteurs à base de membrane polymérique et les capteurs à base de couche de Zéolite auto-assemblée ont été conditionnés dans des solutions tampons de sulfate de zinc de 10^{-2} M, pendant douze heures et deux heures respectivement. Avant chaque utilisation, les capteurs doivent être rincés avec de l'eau distillée, pour produire des potentiels stables et reproductibles aux temps de réponse relativement courts [9,10].

III.4. Méthodes expérimentales

Les techniques d'analyses modernes font appel aux méthodes chromatographiques, spectroscopiques ou électrochimiques. Notre travail est focalisé sur la mise en œuvre de ces dernières et plus particulièrement aux techniques voltampérométriques et potentiométriques. Ces techniques sont appliquées aux capteurs à base de couche de Zéolite auto-assemblée et à base de membrane polymérique. Pour cela, nous aborderons de manière très succincte les techniques électrochimiques mentionnées ci-dessus comme suit:

III.4.1. Voltampérométrie

La voltampérométrie est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution. L'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes. El



d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, anions) et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.

En voltampérométrie, le potentiel E appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps « $E=f(t)$ » et le courant I est mesuré en fonction du potentiel E « $I=f(E)$ ». Les courbes $I=f(E)$ obtenues sont appelées voltammogrammes. L'allure générale des courbes $I=f(E)$ dépend de beaucoup de paramètres tels que: la vitesse de la réaction, la solubilité ou l'insolubilité des espèces réagissantes, les réactions chimiques et la nature du substrat...etc.

La voltampérométrie cyclique (CV): est la technique voltamétrique la plus fréquemment utilisée actuellement. Elle est basée sur un balayage linéaire « aller » et « retour » du potentiel, permettant ainsi la mesure des courbes $I=f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé [11].

Dans ce travail, la voltampérométrie cyclique (VC) permet, en particulier de tester le comportement des capteurs à base de couche de Zéolite auto-assemblée dans un solvant purs et dans un électrolyte **acide**. Ainsi que, l'effet du pH sur la réduction du zinc.

III.4.2. Potentiométrie

La potentiométrie est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel (ddp) à courant nul entre une électrode de mesure et une électrode de référence de potentiel constant, le plus souvent on utilise l'électrode au calomel saturé (ECS) $E^{\circ}=0.244$ V/ENH. Sachant que, ENH: est une électrode normale à hydrogène. Le principe de cette méthode est bien détaillé dans le chapitre I [4], [11,12].

Dans ce présent travail, la potentiométrie est utilisée pour étudier les capteurs à base de membrane polymérique, l'influence du pH sur la détection du zinc et le temps de réponse...etc. Le principe de cette méthode repose sur l'étude de la variation du différence de potentiel en fonction du logarithme du concentration de l'espèce à détecter.

III.4.1.1. Etalonnage des capteurs à base de membrane polymérique

Lors des essais, le capteur à base de membrane polymérique constitue l'électrode du travail. Il est relié au potentiomètre et plongé dans la solution test avec l'électrode de référence (ECS) selon la configuration de la cellule potentiométrique suivante:

Electrode de graphite | membrane PVC | solution test || Hg/Hg₂Cl₂ | KCl (sa



Les courbes d'étalonnages ($E_i = f(\log [c_i])$) sont construites au moyen des solutions tamponnées de concentrations comprises entre 10^{-6} et 10^{-2} M de sulfate de zinc préparées par dilutions successives à partir d'une solution mère.

➤ Préparation de la solution tampon

La solution tampon est préparée à partir de deux solutions aqueuses équimolaires d'acide acétique glacial et d'acétate de sodium. Le chlorure de sodium est ensuite ajouté à une concentration finale de 0,2 M. Le pH de la solution tampon préparée de 4,45 est ajusté si nécessaire. Pour l'ajustement du pH, deux solutions de 0,1M d'acide chlorhydrique et de soude sont utilisées.

➤ Préparation des solutions d'étalonnage

La solution mère, utilisée pour la préparation des solutions d'étalonnage, est préparée par simple dilution de sulfate de zinc dans un tampon à une concentration de 10^{-1} M. Les solutions diluées ou solutions filles, qui servent à l'établissement des courbes d'étalonnage, sont préparées par une simple dilution de la solution mère dans le même tampon.

Trois paramètres peuvent être obtenus, à partir des courbes d'étalonnage effectués pour chaque capteur:

- La sensibilité: pente de la courbe;
- Le domaine de linéarité;
- La limite de détection.

III.4.1.2. Influence du pH sur la réponse du capteur

La potentiométrie est susceptible d'être réalisée dans des conditions très différentes suivant le milieu et la nature de l'espèce à détecter. Il est donc primordial de connaître la gamme de pH dans laquelle le capteur peut être utilisé. L'effet du pH sur la réponse du capteur est déterminé en utilisant la solution aqueuse de sulfate de zinc à une concentration de 10^{-4} M et à des valeurs croissantes de pH allant de 1 à 8. La variation de pH est réalisée à l'aide d'une solution acide (HCl 0,1 M) ou basique (NaOH 0,1 M). La force ionique est maintenue constante par l'emploi de NaCl à la concentration de 0,2 M [4].

III.4.1.3. Temps de réponse du capteur

Ce paramètre, considéré comme l'une des principales caractéristiques du capteur, peut varier de quelques secondes à quelques minutes selon certains facteurs. La nature de la membrane, la cinétique d'échange d'ions et la concentration de l'ion à détecter.

Le temps de réponse donc, correspond au temps nécessaire à la stabilisation du signal lorsque l'activité de l'ion varie rapidement [4].



III.5. Références bibliographiques

- [1] S. Zidane, Influence des additifs organiques sur la qualité du dépôt lors du nickelage électrolytique, Thèse de Magister de l'Université 08 Mai 1945, Guelma, (2006).
- [2] B. Torbiero, Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, (2006).
- [3] H. Tissaoui, Contribution à l'étude de l'électroraffinage du cobalt en milieu chlorure aqueux, Thèse de l'Université de Badji Mokhtar, Annaba, (2007).
- [4] K. M. Trésor, Développement d'électrodes sélectives pour l'analyse de composés d'intérêt pharmaceutique: Antipaludeens et Halogénures, Thèse de l'Institut de Pharmacie, (2008).
- [5] A. Shokrollahi, M. Ghaedi, M. Montazerzohori, N. Khanjari, M. Najibzadeh, Construction of a new uranyl-Selective electrode based on a new Ionophore: Comparison of the effect additive on electrode responses, *J. Chin. Chem. Soc.*, 56, 812-821, (2009).
- [6] J. Zhang, A. B. P. Lever, W. J. Pietro, Electrocatalytic activity of a graphite electrode coated with hexadecachlorophthalocyanatoiron(II) toward sulfide oxidation, and its possible application in electroanalysis, *J. Can. Chem.*, 73, 1072-1077, (1995).
- [7] A. Shabani, M. Zourob, B. Allain, C. A. Marquette, M. F. Lawrence, R. Mandeville, Bacteriophage-modified microarrays for the direct impedimetric detection of bacteria, *Ana. Chem.*, 80, 9475-9482, (2008).
- [8] N. A. Chaniotakis, K. Jurkschat, A. Ruhlemann, Potentiometric phosphate selective electrode based on a multidendate-Tin (IV) carrier, *Analytica Chimica Acta*, 282, 345-352, (1993).
- [9] S. Sadeghi, A. Gafarzadeh, H. Naeimi, PVC-based Cu(II) schiff base complex membrane coated graphite electrode for the determination of the Triiodide Ion, *J. Anal. Chem.*, 61 (7), 677-682, (2006).
- [10] S. Rouhani, T. H. ghasemi, Novel PVC-based coated graphite electrode for selective determination of quinoline yellow, *J. Iran. Chem. Soc.*, 6 (4), 679-685, (2009).
- [11] S. Helali, Conception et réalisation de matériaux biofonctionnels pour des dispositifs capteurs impedimetriques, Thèse de l'Ecole Central, Lyon, (2005).
- [12] A. T. MAI, Développement des biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse, Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon, (2004).



—Chapitre IV:—

Résultats et discussions



IV.1. Introduction

Ce chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus sur les capteurs chimiques, à base de couche de Zéolite auto-assemblée et à base de membrane polymérique, élaborés pour la détection du zinc.

En premier lieu, une étude préliminaire sera consacrée au comportement électrochimique d'un capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée dans deux types d'électrolytes et à différent pH. La technique voltampérométrie cyclique est utilisée pour le test, la caractérisation du capteur et l'optimisation des paramètres de fonctionnement du capteur.

Après avoir optimisé les conditions opératoires du capteur, une deuxième technique électrochimique (potentiométrie) a été proposée pour l'étude des performances du capteur (sensibilité, intervalle des concentrations de détection, limite de détection, temps de réponse...) à base de membrane polymérique destiné à la détection sélective du zinc.

IV.2. Etude voltampérométrique de la réduction du zinc

Une des premières étapes de cette étude a été d'identifier et de trouver la zone de potentiel de dépôt du zinc, sur le comportement d'un capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée. Ceci se fait à partir des réponses $I(E)$ obtenus par la voltampérométrie cyclique [1-4].

IV.2.1. Comportement du capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée dans un solvant pur

La figure IV.1 présente les voltampérogrammes obtenus sur les comportements du capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée comparés avec ceux d'un autre capteur nu, dans un solvant pur ($0.1M H_3BO_3 + 0.1M NaCl$). Les résultats obtenus ont permis d'identifier les limites cathodiques et anodiques du potentiel. Ils montrent clairement l'apparition de dégagement d'hydrogène. Les balayages en potentiel débutent de -600 mV/ECS pour le capteur nu et de -800 mV/ECS dans le cas du capteur fonctionnalisé, basé en couche de Zéolite auto-assemblée, et se poursuivent vers des potentiels négatives. Ce qui montre que l'absence du zinc favorise le dégagement de l'hydrogène [5].



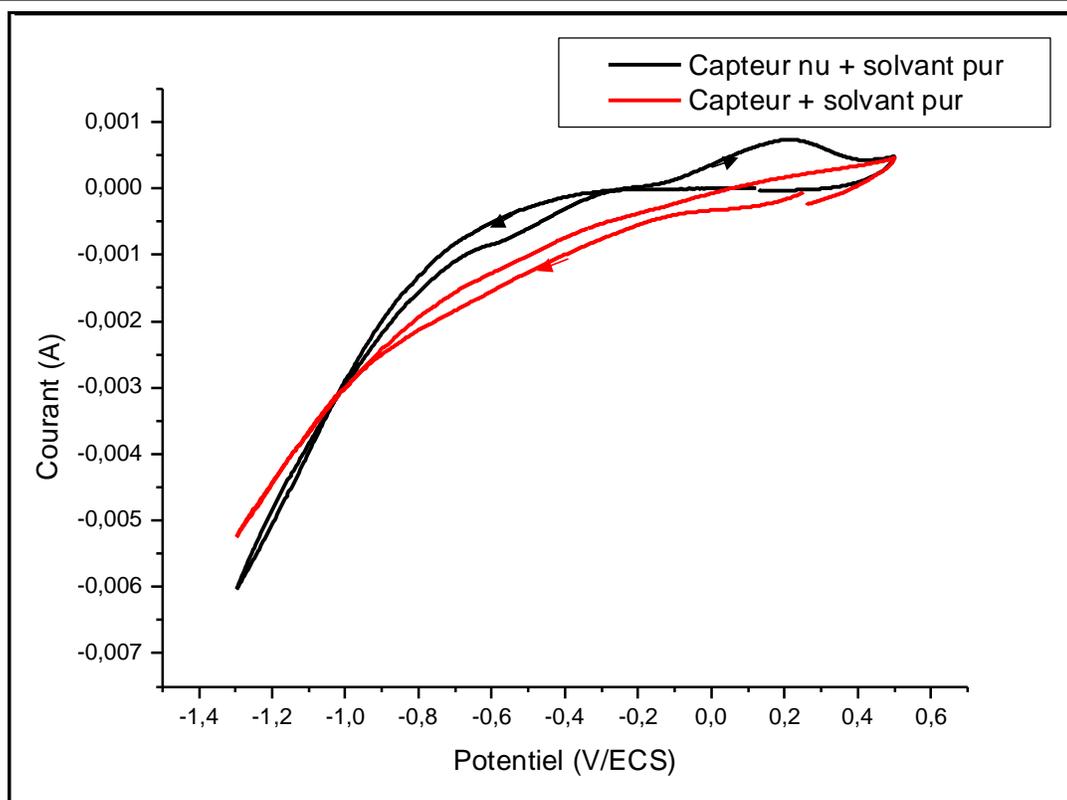


Figure IV.1:

Comportements des deux capteurs: à base de couche de Zéolite auto-assemblée et nu, dans un solvant pur (0.1M H_3BO_3 + 0.1M NaCl), vitesse de balayage 50 mV/S

IV.2.2. Comportement d'un capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée dans un électrolyte de sulfate de zinc

La figure IV.2 illustre la comparaison entre deux voltampérogrammes obtenus sur le comportement d'un capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée, dans différentes solutions (un solvant pur et dans l'électrolyte de sulfate de zinc (0.1M $\text{Zn}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 0.1M H_3BO_3 + 0.1M NaCl)), couvrant le domaine de potentiel entre 500 mV/ECS et -1400 mV/ECS.

La voltamétrie cyclique du capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée présente au cours du balayage d'aller la réduction du zinc, dans l'électrolyte de sulfate de zinc. Il montre que la réduction commence à partir du potentiel -1000 mV/ECS. Ce dernier suit par un très fin pic jusqu'à atteindre un maximum d'environ -1300 mV/ECS selon la réaction de réduction: $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ [5-9]. Par contre, le balayage de retour ou d'oxydation est caractérisé par une forte intensité de courant. Ceci peut être expliqué par le fait que les cations du zinc sont bien dissoute dans l'électrolyte. Cependant, le dépôt du zinc se fait plus difficile



balayage aller qu'au balayage retour, pour lequel la limitation par le transport de matière est visiblement atteinte. Par contre, la voltamétrie cyclique du même capteur dans un solvant pur, correspond seulement au dégagement d'hydrogène [5]. Cette comparaison a permis d'identifier la zone de potentiel de dépôt du zinc et montre l'efficacité du capteur.

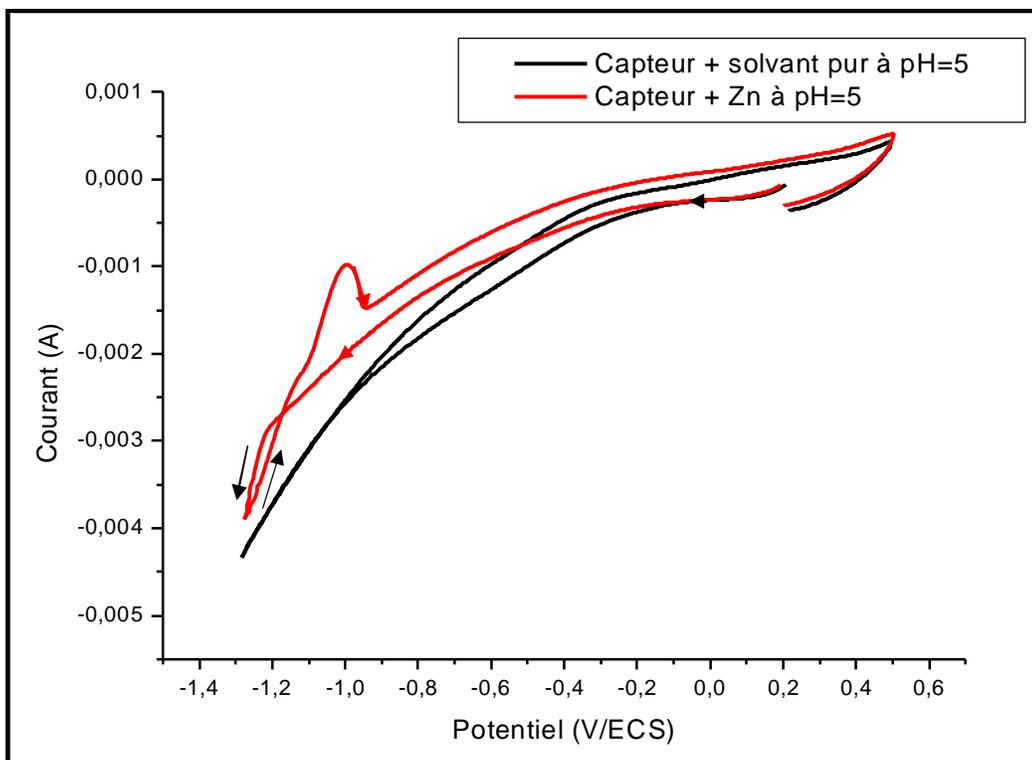


Figure IV.2:

Comportement du capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée dans: un solvant pur et un électrolyte ($0.1\text{M Zn(SO}_4\text{).7H}_2\text{O} + 0.1\text{M H}_3\text{BO}_3 + 0.1\text{M NaCl}$), vitesse de balayage 50 mV/S

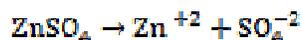
IV.2.3. Effet du pH sur la réduction du zinc

Afin d'étudier l'influence du pH sur la réduction du zinc et de localiser le pH de fonctionnement du capteur, le pH de la solution d'électrolyse a été varié de 1.00 jusqu'à 6.43. La figure IV.3 montre que seulement un dégagement d'hydrogène est observé à faible valeur de pH ($\text{pH} = 1, 2 \text{ et } 3$). Dans le cas des $\text{pH} 4, 5 \text{ et } 6$, on observe que les voltampérogrammes obtenus sont identiques. Donc, la formation de dépôt du zinc est favorisée dans cette zone de pH [10]. Le balayage aller cathodique débute à partir du potentiel -1000 mV/ECS et se poursuit jusqu'à -1300 mV/ECS , comme le montre la figure IV.3. Dans le cas du $\text{pH} 6.43$, il y a un balayage cathodique moins intense que celui obtenu dans la gamme de $\text{pH} 4, 5 \text{ et } 6$.



montre la formation d'hydroxyde de zinc $[Zn(OH)_2]$ dans l'électrolyte et à la surface du capteur, comme le montre dans le diagramme de Pourbaix et selon les mécanismes réactionnels suivants:

- La dissolution de sulfate de zinc ($ZnSO_4$) dans l'eau s'effectue comme suit:



- La réduction d'ion de sulfate (SO_4^{-2}) en sulfite (SO_3^{-2}) résulte la formation d'hydroxyde (OH^-) selon la réaction suivante: $SO_4^{-2} + H_2O + 2e \rightarrow SO_3^{-2} + 2OH^-$
- Dans ce cas, l'association des ions de zinc (Zn^{+2}) avec les hydroxydes forment l'hydroxyde de zinc. C'est-à-dire: $Zn^{+2} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$

Les résultats obtenus montrent que dans la zone de pH entre 4 et 6, l'électrolyte exerce un rôle important dans la réduction du zinc. Donc, il est très important de jouer sur le pH d'électrolyte pour mettre en évidence ce phénomène [10].

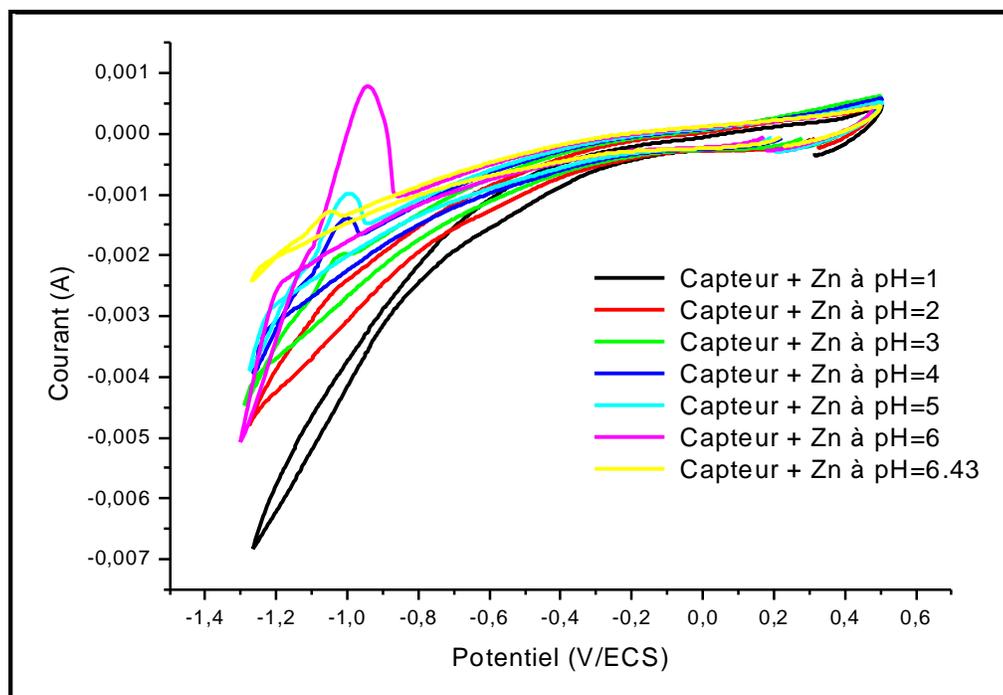


Figure IV.3:

Effet du pH sur la réduction du zinc du capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée dans un électrolyte ($0.1M Zn(SO_4).7H_2O + 0.1M H_3BO_3 + 0.1M NaCl$), vitesse de balayage 50 mV/S



IV.3. Etude potentiométrique de la détection du zinc

IV.3.1. Influence de la composition du membrane sur les caractéristiques des capteurs sélectifs de zinc

Il est bien connu que la sensibilité et la gamme dynamique linéaire dépendent non seulement de la nature d'ionophore utilisé, mais aussi significativement de la nature et de la quantité des plastifiants. Dans un premier temps, l'influence de ces paramètres sur les caractéristiques de réponse des capteurs de zinc sont examinées dans une gamme de concentration de 10^{-6} - 10^{-2} M. Donc, quatre membranes polymériques sont préparées avec des compositions différentes.

Les résultats obtenus avec les capteurs à membrane polymérique incluant la Zéolite Na(A) comme ionophore, sont rassemblés dans le tableau IV.1.

— Tableau IV.1: —

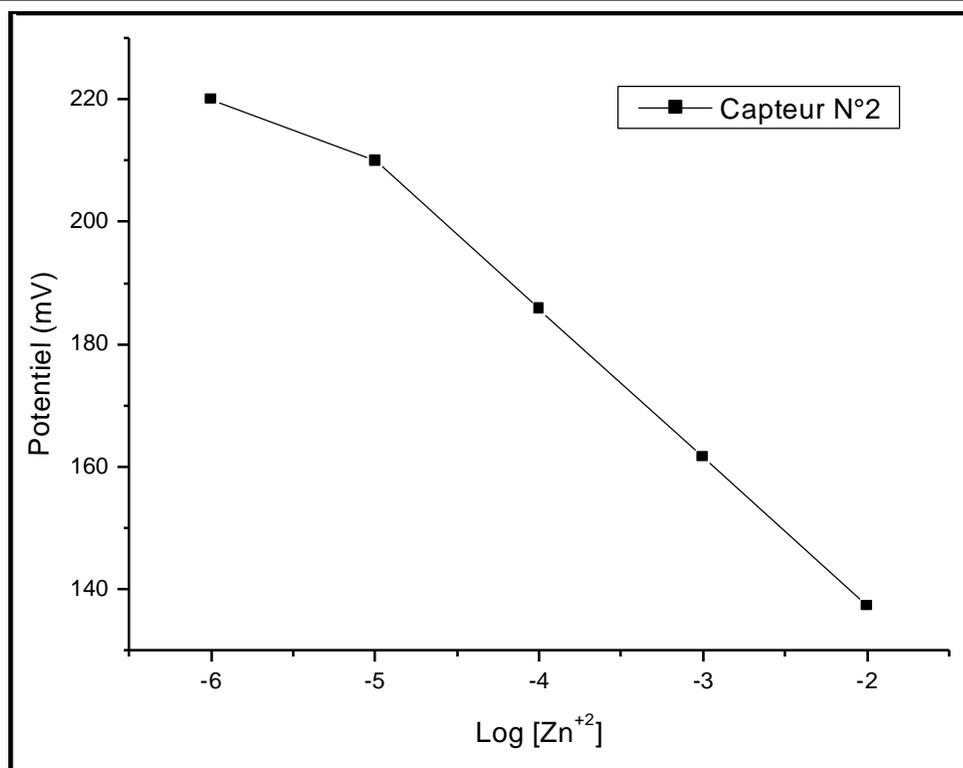
Compositions et caractéristiques des membranes polymériques sélectives de zinc

Capteurs	PVC (mg)	Plastifiants (mg)		ZéoliteNa(A) (mg)	Gamme linéaire (M)	Pente (mV/decade)
		DOS	O-NPOE			
N°1	80		160	5	10^{-5} - 10^{-3}	16
N°2	80	160		5	10^{-5} - 10^{-2}	24.2
N°3	80		160		10^{-5} - 10^{-3}	13.5
N°4	80	160			10^{-5} - 10^{-3}	15

Il ressort des résultats du tableau IV.1, que le capteur N°1 montre une gamme de concentration étroite de 10^{-5} - 10^{-3} M et une pente de 16 mV/decade. Il atteint un potentiel stable au bout de 30 s. Alors que, les capteurs N°3 et N°4 en absence d'ionophore, ne montrent aucun développement que ce soit en gamme de concentration ou en pente. En plus, ces deux capteurs N°3 et N°4 ont atteint des potentiels stables au bout de 40 et 37 seconds respectivement. Ce qui s'explique par le fait que la teneur du membrane en ionophore, la nature et la quantité des solvants utilisés et leurs propriétés plastifiantes influent conformément sur les caractéristiques des capteurs sélectifs. Tous ces paramètres conditionnent la valeur de la pente, donnée par la relation $E = f(\log(Zn^{+2}))$, ainsi que l'amplitude de la gamme de linéarité des capteurs sélectifs de zinc [11-18].

Donc, la meilleure réponse est réalisée avec le capteur N°2 de membrane composée des ingrédients suivants : 5 % ionophore, 80 % PVC et 160 % DOS.



**Figure IV.4:**

Calibrage du capteur N°2 sélectif du zinc

La figure IV.4 présente la variation du potentiel en fonction du logarithme de la concentration molaire de zinc du capteur N°2. A partir de ce graphe, trois caractéristiques essentielles du capteur peuvent être déduites: la sensibilité, la gamme linéaire et la limite de détection [11-18]. La réponse du potentiel observée est linéaire avec la concentration du zinc dans la gamme de concentration de 10^{-5} M à 10^{-2} M. Dans le même graphe, on peut montrer que la pente de calibrage est de 24.2 mV par décennie d'activité avec une limite de détection de 10^{-5} M, prise égale à la concentration du zinc qui correspond à l'intersection des parties linéaire et non linéaire extrapolées.

On peut dire que la membrane du capteur N°2 proposée pour la détection du zinc (PVC, DOS et ionophore) donne une meilleure sensibilité et une large gamme linéaire, comparé aux autres capteurs étudiés. Ceci montre à quel point le choix judicieux des plastifiants dans la préparation de la membrane est d'une importance capitale pour améliorer les performances analytiques des capteurs à base de membrane polymérique [11-18]. Notons encore la présence d'ionophore est nécessaire pour la sélectivité des capteurs, cela est bien illustré par les fonctionnements des capteurs N°3 et N°4.



IV.3.2. Influence du pH sur la réponse du capteur N°2 sélectif du zinc

Le capteur N°2 sélectif du zinc, de membrane composée de PVC, de dodécyle sebacate (DOS) et de Zéolite A, a été utilisée pour étudier l'influence du pH de la solution de mesure sur la réponse du capteur dans des solutions tampons de sulfate de zinc de 10^{-4} M à différent pH (entre 1 et 8), comme le montre la figure IV.5. Le pH de solutions utilisées est ajusté à l'aide de deux solutions acide et base: 0.1M d'acide chlorhydrique (HCl) et 0.1M de soude (NaOH).

D'après la figure IV.5, la chute du potentiel en milieu acide (pH inférieur à 4) témoigne de la réponse du capteur avec les ions hydrogènes. Tandis que, la chute du potentiel observée, dans le cas des pH supérieurs à 6 qui limite d'un côté l'intervalle utile du pH, est due à l'interférence significative des ions OH en raison de la précipitation de l'hydroxyde de zinc. Cependant, dans la zone de pH comprise entre 4 et 6, le potentiel est indépendant de pH et resté constant dans cette gamme. Ce qui montre que le capteur N°2 n'est donc exploitable que dans cette gamme de pH [11-18].

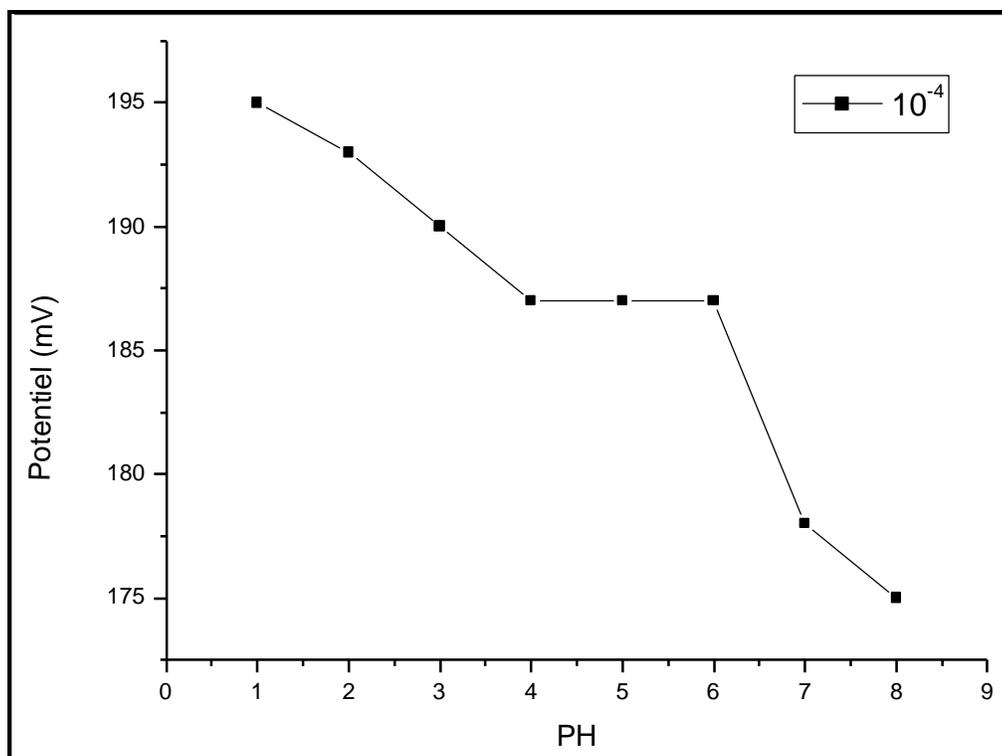


Figure IV.5:

Influence du pH sur la réponse du capteur N°2 sélectif du zinc



IV.3.3. Temps de réponse du capteur N°2 sélectif du zinc

L'étude de la réponse du capteur N°2 est réalisée par la mesure du potentiel (mV) en fonction du temps (S), dans des solutions de sulfate de zinc à deux niveaux de concentration (10^{-4} M et 10^{-5} M), comme le montre la figure IV.6. Le temps de réponse dynamique du capteur N°2 observé est inférieur à 20 secondes. Ceci témoigne de la cinétique d'échange entre le cation du zinc et le ligand. Donc, le DOS autant que plastifiant assure la mobilité de ligand et des cations du zinc dans la membrane et favorise ainsi les échanges à l'interface [11-18].

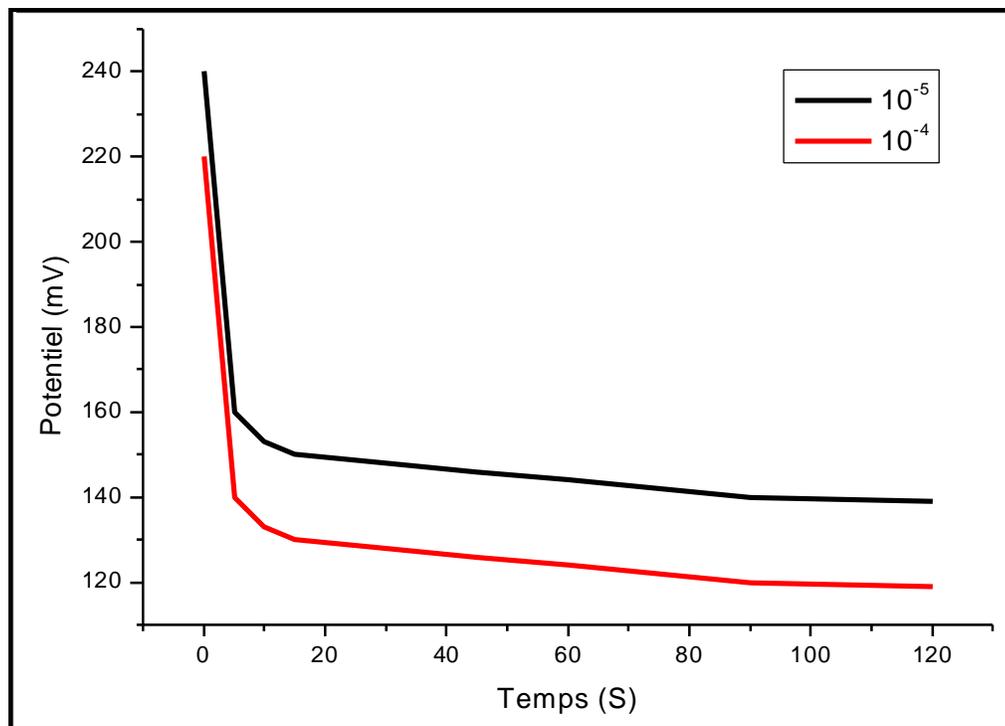


Figure IV.6:

Evolution de la réponse du capteur N°2 sélectif du zinc en fonction du temps

IV.3.4. Mode de conservation du capteur N°2 sélectif du zinc

Après, l'élaboration et le test des capteurs chimiques à base de membrane polymérique, les résultats montrent que le capteur N°2 possède les meilleures performances pour la détection du zinc. Par contre, il est observé que la membrane polymérique a tendance à se détacher du graphite à cause de conditionnement successif dans la solution tampon de sulfate de zinc. Pour remédier à cette situation, il est nécessaire de bien conserver le capteur. Donc, le capteur N°2 à été conservé à sec et au frais et conditionner durant quelques minutes à quelques heures avant l'analyse. Dans ces conditions, le reprend et garde pratiquement ses mêmes caractéristiques initiales [11-18].



IV.4. Conclusion

Les capteurs chimiques à base de couche de Zéolite auto-assemblée élaborés pour la détection sélective du zinc, testés par la technique de voltampérométrie cyclique, montrent que l'absence du zinc dans l'électrolyte favorise le dégagement d'hydrogène [5]. Par contre dans l'électrolyte de sulfate de zinc, la réduction du zinc commence à partir d'un potentiel égal à -1000 mV/ECS et se poursuit jusqu'à atteindre un maximum d'environ -1300 mV/ECS. Donc, la réduction du zinc apparaît clairement comme un effet inhibiteur au dégagement d'hydrogène [5-9]. Dans le cadre du même chapitre, l'influence du pH de l'électrolyte sur la réduction du zinc a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que dans la zone des $\text{pH} < 4$ le dégagement d'hydrogène est favorisé et la formation d'hydroxyde du zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) est favorisée dans la zone des $\text{pH} > 6$. Donc, le pH optimum de fonctionnement du capteur est situé entre 4 et 6.

Après avoir localisé la zone de fonctionnement du capteur, un deuxième type de capteur à base de membrane polymérique a été élaboré pour la détection du zinc. L'étude réalisée sur les quatre capteurs à base de membrane polymérique de composition différente montre que les performances du capteur N°2, composé de PVC-DOS (1 : 2) et 5 % (w/w) d'ionophore, sont meilleures comparées aux autres capteurs. Ce capteur expose une réponse Nernstian par rapport aux ions du zinc sur une large gamme de concentration (1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-2} M) avec une pente d'environ 24.2 mV/décennie et une gamme de pH de 4 à 6, un temps de réponse court inférieur à 20 s et une limite de détection acceptable d'environ 10^{-5} M. Ces résultats montrent clairement que le choix judicieux des plastifiants est une importance capitale dans la préparation du membrane polymérique [11-18].



IV.5. Références bibliographiques

- [1] R. S. Freire, L. T. Kubota, Application of self-assembled monolayer-based electrode for voltammetric determination of copper, *Electrochimica Acta* 49, 3795-3800, (2004).
- [2] S. K. Lunsford, J. Stinson, J. Widera, Electrochemistry and detection of organic and biological molecules such as catechol and ascorbic acid at conducting poly (2,2 bithiophene) electrode. *Anal. Chem*, 62, 1-8, (1990).
- [3] R.M. Carvalho, R. S. Freire, S. Rath, L. T. Kubota, Effects of EDTA on signal stability during electrochemical detection of acetaminophen, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 34, 871–878, (2004).
- [4] E. Sorrenti, Etude de la passivation de la pyrrite: Chimie de surface et réactivité, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, (2007).
- [5] K. D. Song, K. B. Kim, S. H. Han, H. Lee, Effect of additives on Hydrogen evolution and absorption during Zn electrodeposition investigated by EQCM, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2), 20-24, (2004).
- [6] S. S. gamani, M. Pushpavanam, Voltammetric Studies on the Role of Additives in Bright Zinc Electrodeposition from an Alkaline Non-Cyanide Bath, *Electrochimica Acta* 27(6), 725-735, (2009).
- [7] E. Guerra, Evaluation of zinc electrodeposition kinetics from acidic zinc sulfate solutions using a UPD modified platinum substrate, Thèse de l'Université de Columbia, (2003).
- [8] S. Poupard, Electrodeposition, caractérisation et propriétés anti-corrosion de films à base d'oxyde de cérium sur des alliages de zinc, Université de La Rochelle, (2009).
- [9] Hsin-Yi Hsu and Chao-Chen Yang, Conductivity, Electrodeposition and magnetic property of cobalt (II) and dysprosium chloride in zinc chloride-1-ethyl-3 methylimidazolium chloride room temperature molten salt, *z. naturforsch.* 58 b, 139-146 (2003).
- [10] Y. A. Naik, T. V. Venkatesha, P. V. Nayak, Electrodeposition of zinc from chloride solution, *J. Turk. Chem*, 26, 725-733, (2002).
- [11] A. Soleymanpour, A. Hanifi, A. H. Kyanfar, Polymeric membrane and solid contact electrodes based on schiff base complexes of Co (III) for potentiometric determination of perchlorate ions, *Bull. Kor. Chem. Soc*, 29 (9), (2008).
- [12] Hassanzadeh, M. R. Yaftian, Z. Bahari, D. Matt, A coated graphite thorium-ion selective potentiometric sensor based on a calix[4]arene bearing phosphoryl groups, *J. Chin. Chem. Soc*, 53 (5), (2006).



- [13] M. K. Amini, M. Ghaedi, A. Rafi, M. H. Habibi, M. M. Zohory, Iodide selective electrodes based on bis(2-mercaptobenzothiazolato) mercury(II) and bis (4-chlorothiophenolato) mercury(II) carriers, *Sensors*, 3, 509-523, (2003).
- [14] A. K. Singh, P. Singh, S. Mehtab, Polymeric membrane and coated graphite electrode based on newly synthesized tetraazamacrocyclic ligand for trace level determination of nickel ion in fruit juices and wine samples, *J. Incl. Phenom Macrocycl Chem*, 63, 87-95, (2009).
- [15] I. Isildak, All solid-state contact lead (II) ion-selective PVC membrane electrode using dimethylene bis(4-methylpiperidinedithiocarbamate) neutral ionophore, *J. Turk. Chem*, 24, 389-394, (2000).
- [16] D. Nanda, M.S. Oak, M. P. Kumar, Acrylic acid grafted PVC membrane based ion selective electrode for calcium and hardness measurement of water, *J. Ind. chem*, 46 A, 258-262, (2007).
- [17] M. H. Arbab-Zavar, G. H. Rounaghi, E. Fahmideh-Rad, Strontium ion-selective electrode based on 18-crown-6 in PVC matrix, *J. Asian Chem*, 21 (3), 2224-2232, (2009).
- [18] A. K. Singh, A. K. Jain, J. Singh, Novel coated graphite electrode for the selective determination of Gd (III) in rocks and waste water samples, *Electrochimica Acta* (2008).



Conclusion générale



En Algérie, la contamination de l'environnement par les métaux toxiques et la demande croissante des capteurs simples et compacts pour la détection des polluants métalliques, présents dans l'environnement, sont devenues primordiales. Donc, notre présente étude s'est articulée autour de cette problématique, qui rentre dans le cadre d'un projet de recherche national CNEPRU développé par notre équipe de recherche depuis 2009 et appliqué à la surveillance des eaux, afin d'élaborer des capteurs chimiques pour la détection in-situ sélectifs du zinc dans l'eau.

Les résultats obtenus ont montré que les capteurs chimiques peuvent être utilisés efficacement pour la détection des métaux lourds dans l'eau.

Après la mise en œuvre expérimentale, deux types de capteurs ont été proposés pour la détection du zinc: un capteur à base de couche auto-assemblée de Zéolite et un capteur à base de membrane polymérique. Le but d'élaboration du premier capteur consiste à suivre son comportement électrochimique et optimiser les paramètres opératoires ou de fonctionnement du capteur. Donc, les tests ont été réalisés par la technique de voltampérométrie cyclique dans deux solutions différentes (un solvant pur et un électrolyte de sulfate de zinc) et à différent pH. Les résultats obtenus montrent que l'électrodéposition du zinc, dans l'électrolytes à pH 4, 5 et 6, commence à partir d'un potentiel égal à -1000 mV/ECS et se poursuit jusqu'à atteindre un maximum d'environ -1300 mV/ECS. Ce qui permet d'identifier les limites cathodiques du dépôt et montre l'importance du pH d'électrolyte, pour mettre en évidence l'électrodéposition dans le domaine de fonctionnement du capteur.

Après avoir localisé la zone de fonctionnement du capteur, un deuxième type de capteur à base de membrane polymérique a été élaboré pour la détection du zinc. L'étude réalisée par la méthode potentiométrique sur les quatre capteurs élaborés, à base de membrane polymérique de différente composition, montre que les performances du capteur de membrane, composée de PVC-DOS (1 : 2) et 5 % (w/w) de Zéolite, sont meilleures comparées aux trois autres capteurs proposés. Les résultats obtenus pour ce capteur ont permis de mettre en évidence ses performances analytiques. Ils montrent une réponse Nernstienne aux ions du zinc sur une large gamme de concentration (1.0×10^{-5} - 1.0×10^{-2} M) avec une pente 24.2 mV/décennie. On montre aussi qu'une sélectivité optimale et une meilleure réponse du capteur peuvent être obtenues pour une membrane composée de: 80 mg de PVC, 160 mg de DOS et 5 mg de Zéolite. Ceci montre à quel point le choix judicieux des plastifiants dans la préparation du membrane est une importance capitale pour améliorer les performances analytiques des capteurs à membrane polymérique.



Il a été montré aussi que ce deuxième type de capteur possède, dans toute sa gamme de concentration, une reproductibilité satisfaisante, un court temps de réponse (< 20 s) et une gamme de pH de 4 à 6 avec une limite de détection acceptable d'environ 10^{-5} M.

Cette étude a montrée qu'il est possible d'élaborer des capteurs chimiques capables de détecter et de contrôler le zinc dans l'eau. Plusieurs résultats ont été générés, certains mécanismes ont été expliqués, mais la complexité du sujet laisse le champ libre à une poursuite des travaux dans le domaine des capteurs chimiques:

- Etude de sélectivité du capteur du zinc vis-à-vis des autres cations.
- Elaborations de nouveaux capteurs chimiques à base de Calixarènes pour la détection sélective du zinc.
- Mise en évidence de certains phénomènes et de mécanismes de la détection.
- Elaborations de nouveaux capteurs sélectifs pour la détection des métaux lourds.
- Capteurs sélectifs pour la détection des polluants chimiques (K^+ , Ca^{++} , Mg^+ ...).



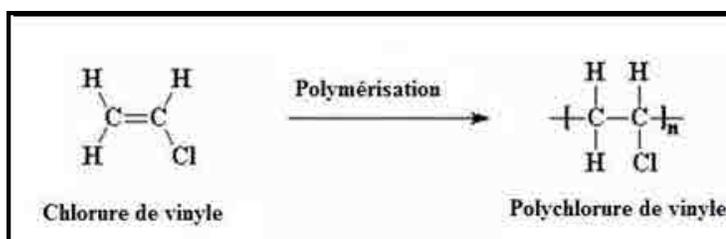
Annexes



Annexes

PVC: ces trois lettres signifient "polychlorure de vinyle" ou "poly-vinyl-chloride" en anglais c'est l'une des principales matières plastiques utilisées dans le monde

A partir d'éthylène (provenant du pétrole importé par pipe line), dont un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de chlore. Le chlore est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium: NaCl). Lors de la réaction du chlore avec l'éthylène (C₂H₄), un atome de chlore se lie à un atome d'hydrogène, l'autre atome de chlore remplace l'atome d'hydrogène parti avec le premier atome de chlore (HCl). A partir de la réaction entre le chlore et l'éthylène, on obtient le chlorure de vinyle monomère (CVM) qui, par polymérisation, donne le PVC. La polymérisation est la réaction chimique par laquelle les molécules s'additionnent les unes aux autres pour former une chaîne de grande longueur. C'est-à-dire: Ce procédé implique qu'une des deux liaisons entre les atomes de carbone serve de liaison avec d'autres monomères de chlorure de vinyle. On obtient de cette manière une succession de « n » (de plusieurs centaines à plusieurs milliers) molécules de chlorure de vinyle, c'est-à-dire du polychlorure de vinyle, le PVC. Le mécanisme est le suivant :

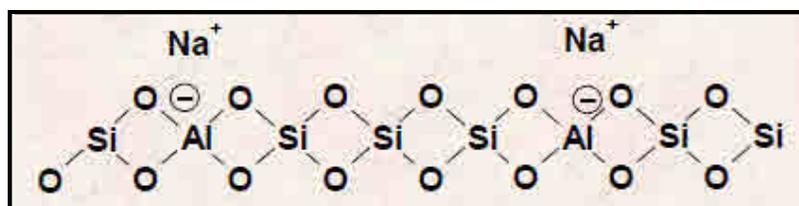


La résine "brute" de PVC qui se présente sous la forme d'une poudre blanche ne peut être exploitée sans l'adjonction de certains additifs, qui sont ajoutés, selon les cas, sont les stabilisants, les plastifiants, les charges et agents renforçants, les lubrifiants, les colorants et pigments...

Zéolite

Ce sont des aluminosilicates cristallins hydratés, naturels ou synthétiques caractérisés par des structures stables présentant une microporosité structurale très régulière. Ainsi, par leurs grandes surfaces et par leur grande capacité d'échange de cation. On estime l'importance du marché des zéolithes dans le monde à environ 450 000 t/an.

Les motifs élémentaires de leur squelette sont les tétraèdres [SiO₄] et [AlO₄] reliés entre elles par les atomes d'oxygènes des sommets communs, permettent d'édifier des structures tridimensionnelles très aérées parcourues par des canaux très réguliers dont l'ouverture varie de 3 à 10 Å suivant la structure. Chaque tétraèdre [AlO₄] est porteur d'une charge négative, qui engendre dans le volume interne un champ électrostatique intense dans lequel flottent les cations compensateurs, généralement alcalins, très mobiles.



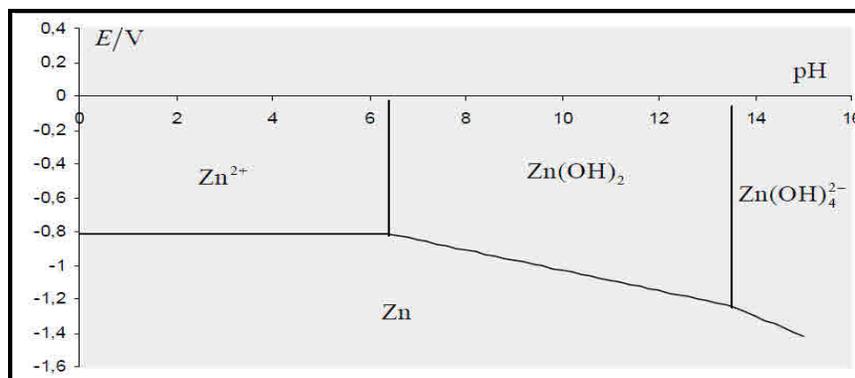
Zinc

Le zinc est un élément abondant qui constitue à peu près 0,004 pour cent de terrestre. Le zinc est un métal couramment utilisé dans la lutte contre la corrosion sur pièces métalliques. Son numéro atomique (Z = 30) le place dans la quatrième période.



classification de MENDELEIEV, à la fin de la série des métaux de transition. Néanmoins, il n'est pas considéré comme un métal de transition à part entière puisque le niveau $3d$ est complètement peuplé et que le zinc n'existe à l'état oxydé que sous un seul degré d'oxydation, le degré II. Le potentiel standard du couple Zn^{2+} / Zn : $E^\circ = -0,76$ V.

Le diagramme de Pourbaix E-pH du zinc en solution aqueuse 10^{-2} -M, à 25°C est le suivant:



Electrodéposition

C'est est une méthode qui permet d'obtenir des dépôts par l'intermédiaire des réactions électrochimiques. Elle est basé sur le principe d'électrolyse, qui se réalise lorsque deux électrodes sont immergées dans un récipient contenant un liquide conducteur ionique et qu'elles sont reliées à un générateur de courant continu.

Electrolyse

Consiste à imposer un courant électrique dans une solution. On assiste alors à une migration des ions et des réactions aux électrodes: une oxydation anodique et une réduction cathodique.

Réduction

Gain d'électrons par atome ou un ion. Elle est l'inverse d'une réaction d'oxydation, les deux se passant dans une réaction rédox.

Vitesse de balayage (v/s)

Dérivée temporelle du potentiel électrique lorsque celui-ci est varié continument comme lors d'un balayage.

Balayage

Variation linéaire entre deux valeurs initiale et finale d'un paramètre (potentiel à titre exemple).

Galvanostat

Son rôle est de faire passer entre l'électrode de travail et l'auxiliaire un courant I demandé, il partage avec le potentiostat les mêmes circuits électroniques.

Biocapteur

Un biocapteur est un dispositif analytique conçu pour transformer un pl biochimique en un signal mesurable. Il combine un composant biologique appelé "bior et un "transducteur" représentant le mode de détection.



Abstract

In this present work, we interested to elaborate a new selective chemical sensors for zinc detection applied to the control of water.

This work shows that chemical sensors can be elaborated in order to detect and control heavy metals in water.

In order to optimise the pH of sensor working, a Zeolite-self-auto assembled monolayer sensor was elaborated and studied by using cyclic voltammetry in several solutions and at different pH. The zone of pH detection was located between pH 4 and 6. The cathodic limits of zinc deposition were identified and its electrodeposition was revealing in working sensor zone.

Once the zone of working pH was located, a second type of Zeolite-PVC-membrane sensor was elaborated and studied by potentiometric method for zinc detection.

We show that the choice of plasticizer in membrane preparation was important. Optimal selectivity and better response of sensor can be obtained for a membrane composition: 80 mg of PVC, 160 mg of DOS and 5 mg of Zeolite. Sensor based on this membrane shows that Nernstian response to zinc ions over a wide concentration range (10^{-5} - 10^{-2} M) with a slope of 24.2 mV/decade in a pH range between 4 and 6 with a short response time (<20 s) and a good reproducibility. A detection limit of sensor is for about 10^{-5} M.

Key-words:

Chemical sensors, selectivity, self-assembled monolayer, PVC membrane, potentiometry, voltammetry, heavy metal, zinc, zeolite.



Résumé

Dans ce présent travail, on s'est intéressés à l'élaboration des capteurs chimiques sélectifs pour la détection in-situ du zinc appliqués à la surveillance des eaux.

Cette étude a montrée qu'il est possible d'élaborer des capteurs chimiques capables de détecter et de contrôler les métaux lourds dans l'eau.

Afin d'optimiser le pH de fonctionnement du capteur, un capteur à base de couche de Zéolite auto-assemblée a été élaboré et testé par la technique de voltampérométrie cyclique dans différentes solutions et à différent pH. La zone du pH de fonctionnement du capteur a été localisée (entre un pH 4 et 6) et les limites cathodiques de dépôt du zinc ont été identifiées et son électrodéposition a été mise en évidence dans la zone de fonctionnement du capteur.

Une fois la zone du pH de fonctionnement est localisée, un deuxième type de capteur à base de membrane polymérique, incluant la Zéolite comme ionophore destiné à la détection sélectif du zinc, a été élaboré et étudié par la méthode potentiométrique.

L'importance du choix du plastifiant dans la préparation de la membrane a été mise en évidence. Il a été montré qu'une sélectivité optimale et une meilleure réponse du capteur peuvent être obtenues pour une membrane composée de: 80 mg de PVC, 160 mg de DOS et 5 mg de Zéolite. Ce capteur expose une réponse Nernstienne aux ions du zinc sur une large gamme de concentration (10^{-5} - 10^{-2} M) avec une pente 24.2 mV/ décennie, une reproductibilité satisfaisante, un court temps de réponse (< 20 s), une gamme de pH de 4 à 6 et une limite de détection acceptable de 10^{-5} M.

Mots clés:

Capteur chimique, sélectivité, couche auto-assemblée, membrane polymérique, potentiométrie, voltamétrie, métaux lourds, zinc, zéolite.



ملخص

اهتمامنا في هذا العمل ينصب على دراسة و تحضير أجهزة استشعار كيميائية اختيارية لتنقية الماء من شوائب الزنك.

هذه الدراسة، أثبتت بأنه من الممكن تحضير أجهزة استشعار كيميائية اختيارية قادرة على التقاط المعادن الثقيلة من الماء.

المستشعر الكيميائي الأول تم تحضيره بطبقة الزيوليت المتجمعة و اختباره لالتقاط الزنك باستعمال القياسات الفولط أمبيرية الدورية في عدة محاليل وبدرجة حموضة مختلفة. في هذا السياق، تحصلنا على منطقة تموضع الزنك وتحديد عمل هذا المستشعر في مجال درجة حموضته من 4 إلى 6 أين يتم التقاط الزنك بصورة مقبولة.

بالإضافة إلى ذلك، فالنوع الثاني من أجهزة الاستشعار الكيميائية التي تم تحضيرها بغشاء البوليمر المدعم بمستقبل الزيوليت. تم اختبارها باستعمال قياسات الجهد لالتقاط الزنك والتي نتج عنها: إستجابة نارنست لأيونات الزنك في مجال تركيز واسع من 10^{-5} إلى 10^{-2} مول/ل مع ميل يقدر ب24.2 ميلي فولط / العقد. كما هو مبين أيضا في هذا العمل بأن: الانتقائية المثلى وزمن الاستجابة الذي يقدر بأقل من 20 ثانية مع حد أدنى لالتقاط هذا الأخير يقدر ب 10^{-5} مول/لتر في مجال درجة حموضته من 4 إلى 6، هذه النتائج لا يمكن الحصول عليها إلا بغشاء يتكون من مزيج 80مغ من البوليمر، 160مغ من الدوس (DOS) و5مغ من الزيوليت.

الكلمات المفتاحية:

مستشعر كيميائي، الانتقائية، طبقة التجميع الذاتية، غشاء البوليمير، الجهد، الفولط أمبيرية، المعادن الثقيلة، الزنك، الزيوليت.

