

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE INDUSTRIEL



جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم: الهندسة الصناعية

Mémoire de Master

No. Réf. :/...../2023

Domaine : Science et Technique
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés et de l'environnement

Réalisé par :

MERZOUGUI KARIMA
ZOUBIDA NASRALLAH

Thème

**ELABORATION DE CAPTEURS OPTIQUES ET
ELECTROCHIMIQUES A BASE DE NANOMATERIAUX
POUR DES APPLICATIONS BIOMEDICALES**

Soutenu le 18/06/2023 devant la commission d'examen composée de :

Dr. TOUATI AMINA

Pr. BENOUNIS MESSAOUD

M. SOUHILA REDJIL

Directeur du Mémoire

Président

Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire des capteurs et instrumentation procédés (**LCIP**) de la faculté des sciences, université **ABBES LAGHROUR-KHENCHELA**. En premier lieu, je remercie dieu le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail. Nous tenons à exprimer toute ma gratitude au à **Dr.TOUATI Amina**. Enseignante à l'université **DE KHENCHELA** et le directeur de notre travail, pour ses directives, son aide et ses conseils avisés pendant la réalisation de ce travail, pour son aide tout au long de cette année de travail en commun. Merci pour ses conseils, orientations et ses encouragements qui nous 'ont permis de progresser, et d'élargir notre champ de vision du travail de recherche. Nous ai plus particulièrement apprécié le dévouement, l'enthousiasme et la rigueur scientifique avec lesquels il a su diriger notre travail. Toujours à l'écoute, Nous tenons également à remercier **Pr. BENOUNIS Messaoud**, directeur de laboratoire **LCIP** pour ses conseils et encouragements durant toute la durée de ce mémoire.

Nous tenons aussi tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail :

•° مَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ°•

Je dédie ce travail à :

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et Source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir. La couronne de ma tête mon cher père ABDELOUAHEB. Que dieu vous protège pour nous.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, la sourire de la vie et du secret de l'existence, elle est dont les prières étaient le secret de mon succès, elle est qui m'ont appris à prononcer les lettres D'orthographe, ma mère NOURA, la première amoureuse après Dieu sur terre et ciel.

A mon cher mari ROCHDI, pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail et à qui je voudrais exprimer mes affections et mes gratitude.

Aux roses qui m'entourent, la source de mon bonheur et les lampes de ma vie, mes frères CHAHER et sa femme NASSIMA, MOHAMMED, TAHAR et ISSLEM gâté.

A mon neveu

Avoir un neveu est le plus beau cadeau qu'un frère puisse vous faire. Tu as apporté beaucoup de bonheur à notre famille.

Je t'aime KENZY.

A ma Grand-mère, mon Oncle AMMAR et mes tantes FAYROUZ et MAYA et leur famille. Que Dieu leur apporte le bonheur, les aide à réaliser tous leurs vœux et leur offre un avenir plein de succès.

ZOUBIDA

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRAL	11
CHAPITER I. GÉNÉRALITÉ SUR LES CAPTEURS OPTIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES	1
I.1. INTRODUCTION	1
I.2. CAPTEURS OPTIQUES	2
I.2.1. TRANSDUCTEUR OPTIQUE	2
I.2.2 METHODES REFRACTOMETRIQUES	3
I.2.2.1 ELLIPSOMETRIE ET POLARIMETRIE	4
I.2.2.2. INTERFERENCES	5
I.2.2.3. ONDE EVANESCENTE	5
I.2.3. METHODES SPECTROSCOPIQUES	6
I.2.3.1 LUMINESCENCE	7
I.2.3.2. DIFFUSION RAMAN	8
I.2. 3.3. ABSORPTION	10
I.3. CAPTEURS CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES	11
I.3.1. INTRODUCTION	11
I.3.2. DEFINITION	11
I.3.3. COUCHE SENSIBLE	12
I.3.4. METHODES DE TRANSDUCTION	12
I.3.4.1 .TRANSDUCTEURS MECANIQUES	13
I.3.4.2. TRANSDUCTEURS ELECTROCHIMIQUE	13
I.3.5. DOMAINES D'APPLICATION DES CAPTEURS CHIMIQUES	14
CONCLUSION	16
CHAPITER II. METHODE D'ANALYSE	1
II.1. INTRODUCTION	1
II.2. TECHNIQUES D'ANALYSES :	2
II.2.1. TECHNIQUES D'ANALYSES OPTQUE	2

II.2.1.1.SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE.....	2
II.2.1.1.1. PRINCIPE	2
II.2.2. TECHNIQUES D'ANALYSES ELECTROCHIMIQUES	4
II.2.2.1. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE VC	4
II.2.2.2.VOLTAMPEROMETRIE DIFFERENTIELLE A ONDE CARREE (SWV)	7
II.2.2.3. PROCEDURE EXPERIMENTAL.....	9
CONCLUSION	11
CHAPITRE III. DÉVELOPPEMENT D'UN CAPTEUR OPTIQUE À BASE DE NANOPARTICULE D'OR POUR LA DÉTECTION DE POTASSIUM.....	1
III.1. INTRODUCTION.....	1
III.2.RESUME GRAPHIQUE.....	3
III.3. POINTS FORTS :	4
III.4. OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	4
III.4.1 OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION EN BENZO-18-CROWN	4
III.4.2.OPTIMISATION DU pH.....	5
III.4.3. OPTIMISATION DU TEMPS DE CONTACT	5
III.5. TEST DE SELECTIVITE.....	5
III.6. PARTIE EXPERIMENTALES	6
III.6.1. REACTIFS EXPERIMENTAUX.....	6
III.6.2 PREPARATION DE SOLUTION(REACTIFS) :	8
III.7. PERFORMANCE DU CAPTEUR OPTIQUE	12
MECANISME DE DETECTIONS COLORIMETRIQUES POUR POTASSIUM BASE SUR NANOPARTICULE ET BENZO-18CROWN :	12
III.8. DETECTION DE POTASSIUM DANS LE SANG (TESTE REEL).....	13
III.9. RESULTATS ET DISCUSSIONS	16
II.9.1. SENSIBILITE ET LIMITE DE DETECTION DU CAPTEUR OPTIQUE : ..	24
Conclusion.....	25
CHAPITRE.IV ÉLABORATION D'UN CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE À BASE DE NANOPARTICULE D'OR POUR LA DETECTION DE POTASSIUM.....	1

IV.1. INTRODUCTION	1
IV.2.PROCEDURE EXPERIMENTAL	1
IV.2.1.MATERIEL ELECTROCHIMIQUE	1
IV.2.1.1. CELLULE ELECTROCHIMIQUE.....	1
IV-3 PREPARATION DE L'ELECTRODE DE CARBONE VITREUX.....	5
III.4 MODIFICATION DE L'ELECTRODE CV PAR NANOPARTICULE NPS	8
III.4.1 DEPOT ELECTROCHIMIQUE.....	8
IV.5.METHODES ET MATERIELS	9
➤ A PARTIR DE GRAPHE.....	11
CONCLUSION	1
REFERENCE	1
RESUMIE.....	1

CHAPITER I

FIGURE I - 1 GENERAL D'UN TRANSDUCTEUR 2

FIGURE I - 2 SCANNER D'EMPREINTES DIGITALES. (B) GENERAL D'UN CAPTEUR OPTOELECTRONIQUE.[4] 3

FIGURE I - 3 REFRACTION DE LA LUMIERE A L'INTERFACE ENTRE DEUX MILIEUX. 3

FIGURE I - 4 PRINCIPE DE L'ELLIPSOMETRIE. [8] 4

FIGURE I - 5 DE L'EXPERIENCE DES FENTES DE YOUNG[9] 5

FIGURE I - 6 DETECTION PAR ONDE EVANESCENTE..... 6

FIGURE I - 7 DIAGRAMME BASIQUE D'UN SPECTROMETRE [13]. 7

FIGURE I - 8 NIVEAUX D'ENERGIE ET DU SPECTRE DES DIFFERENTS TYPES DE LUMINESCENCE [15]..... 7

FIGURE I - 9 DIFFUSION RAMAN DUE A L'EXCITATION D'UNE MOLECULE PAR UN RAYON LASER [19]. 9

FIGURE I - 10 L'ABSORPTION D'UN PHOTON..... 10

FIGURE I - 11 REGION SPECTRALE DU MOYEN INFRAROUGE [23]. 11

FIGURE I - 12 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN BIOCAPTEUR. 12

CHAPITER II

FIGURE II- 1 CELLULE ELECTROCHIMIQUE A TROIS ELECTRODES 1

FIGURE II- 2 SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE 2

FIGURE II- 3 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN SPECTROMETRE UV-VISIBLE..... 3

FIGURE II- 4 ILLUSTRANT LA NOTION DE TRANSMITTANCE[36]..... 3

FIGURE II- 5 VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE FORME DU POTENTIEL IMPOSE $E = F(T)$ 5

FIGURE II- 6 FORME DU POTENTIEL IMPOSE $E = F(T)$, REPONSE EN COURANT $I = F(E)$.[40] 6

FIGURE II- 7 SWV VOLTAMPEROMETRIE A ONDE CARREE[42]..... 7

FIGURE II- 8 VOLTAMMOGRAMME A ONDE CARREE, OU : (A) POUR UN PROCESSUS REDOX[43]..... 8

FIGURE II- 9 MONTAGE EXPERIMENTAL POTENTIOSTATIQUE A TROIS ELECTRODES 10

FIGURE II- 10 CELLULE ELECTROCHIMIQUE..... 11

CHAPITER III

FIGURE III- 2 MECANISME DE LA METHODE DE DETECTION COLORIMETRIQUE POUR K+ BASEE SUR ABC ET NPS MODIFIEES[78]..... 3

FIGURE III- 3 DETECTIONS POTASSIUM 6

FIGURE III- 4 SYNTHESE DES NANOPARTICULES D'OR SPHERIQUES [79]..... 9

FIGURE III- 5 DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE POTASSIUM 15

FIGURE III- 6 SOLUTIONS NPS + ABC AVEC DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE POTASSIUM..... 15

FIGURE III- 7 DE NPS DANS DIFFERENTES CONDITIONS. (A) NPS (TEMOIN); (B) NPS AVEC 45 MM ABC; (C) NPS AVEC K+; (D) NPS AVEC ABC DANS LE PRESENCE DE K+ [79] 18

FIGURE III- 8 SPECTRES UV-VIS DES NPS DANS DIFFERENTES CONDITIONS. (A) NPS (TEMOIN); (B) NPS AVEC K+; (C) NPS AVEC 45 MM ABC; (D) NPS AVEC ABC DANS LA PRESENCE DE K+ 19

FIGURE III- 9 SPECTRES D'ABSORPTION UV-VIS DE SOLUTIONS DE NPS AU AVEC DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE K+. 20

FIGURE III- 10 SPECTRES D'ABSORPTION UV-VIS DE SOLUTIONS DE NPS AU AVEC DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE K+ 21

FIGURE III- 11 SPECTRES D'ABSORPTION UV-VIS DE SOLUTIONS DE NPS AU AVEC DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE POTASSIUM DANS LE SANG (TEST REEL). 22

FIGURE III- 12 TRACE DU TAUX D'ABSORPTION (A450NM/A650NM) EN FONCTION DE CONCENTRATION EN K+ ALLANT DE 0 A 120 µM..... 23

CHAPITER IV

FIGURE IV - 1 TECHNIQUE CYCLIC VOLTAMMETRY CV PARAMETRE DE NETTOYAGE ELECTROCHIMIQUE 5

FIGURE IV - 2 MONTAGE NETTOYAGE D'ELECTRODE CV A L'AIDE D'HYDROXYDE DE SODIUM 6

FIGURE IV - 3 NETTOYAGE ELECTROCHIMIQUE DES ELECTRODES A L'AIDE DE NAOH..... 6

FIGURE IV - 4 NETTOYAGE D'ELECTROLYTE A L'AIDE DE FEROCYNATE. 7

FIGURE IV - 5 CARACTERISATION DE NETTOYAGE D'ELECTROLYTE A L'AIDE DE FEROCYNATE..... 7

FIGURE IV - 6 MONTAGE DE DEPOT ELECTROCHIMIQUE 8

FIGURE IV - 7 DEPOT DE LA MEMBRANE SUR LA SURFACE DE L'ELECTRODE DE CARBONE VITREUX 9

FIGURE IV - 8 COURBES DE SWV DE SENSIBILITE DE CAPTEUR NPS+ABC DE CONCENTRATION VARIEES ENTRE 10⁻² A 10⁻⁶ MM DANS UN TAMPON PBS PH 7..... 10

FIGURE IV - 9 COURBE D'ETALONNAGE POUR LES IONS K^+ DANS UN TAMPON BPS A PH 7 11

TABLEAU I - 1 Capteurs chimiques et biochimiques destiné au secteur de santé14

TABLEAU III - 1 Calcule de première expérience.....12

TABLEAU III - 2 Déférents concentrations du potassium.....13

TABLEAU III - 3 Comparaison de performances de capteur potassium avec littérature...24

INTRODUCTION GÉNÉRAL

Ces dernières années, le développement des capteurs chimiques et des capteurs optiques a généré beaucoup de travail en raison de l'apport d'un grand nombre d'ionophores chimiques. Leur apport permet d'élargir les applications de ces capteurs dans différents domaines, notamment dans la protection de l'environnement et de la détection de polluants.

Le potassium est un électrolyte dans le corps qui se charge lorsqu'il est dissous dans des fluides corporels tels que le sang.

La majeure partie du potassium du corps se trouve à l'intérieur des cellules. Le potassium est nécessaire au bon fonctionnement des cellules, des nerfs et des muscles [1]. Des taux de potassium trop élevés (hyperkaliémie) ou trop bas (hypokaliémie) peuvent avoir de graves conséquences, notamment des rythmes cardiaques anormaux et une insuffisance cardiaque (arrêt cardiaque). Le corps est capable d'utiliser de grandes quantités de potassium stockées dans les cellules pour maintenir un niveau constant de potassium dans le sang.

L'équilibre potassique est maintenu en contrôlant la quantité de potassium ingérée et excrétée. Le potassium est absorbé par les aliments et les boissons contenant des électrolytes (y compris le potassium) et excrété principalement dans l'urine ou bien le plasma. Une petite quantité est également perdue dans le tube digestif et dans la sueur. Les reins en bonne santé peuvent varier la quantité de potassium qu'ils excrètent pour compenser les différences d'absorption. Certains médicaments et maladies modifient le flux de potassium entrant et sortant des cellules, affectant ainsi considérablement les niveaux de potassium dans le sang.

Les travaux de ce projet de recherche ont donc été menés comme une première étape dans le développement d'un capteur optique avec l'objectif à moyen terme de détecter des polluants inorganiques dans le plasma (sang humain) de 200 à 800 μm . Il convient toutefois de noter que les études effectuées sur le polluant cible peuvent ensuite être transférées à toute autre molécule polluante présentant des signatures vibrationnelles à d'autres longueurs d'onde du spectre ultraviolet détectables par le capteur développé. Ainsi, grâce au développement de

capteurs optiques dans l'infrarouge moyen capables de surveiller les polluants, la spectroscopie dans l'infrarouge moyen peut jouer un rôle véritablement décisif dans cette action.

Le premier chapitre est consacré à une étude non exhaustive des différentes techniques de détection optique. La classification proposée propose des méthodes de réfraction et de transformation spectrale. Ensuite, les phénomènes physiques qui permettent une détection optique améliorée sont également décrits. Dans le contexte de la technologie spectroscopique, la gamme de longueurs d'onde associée Différents matériaux adaptés à la fabrication de tables optiques, et une description de l'état de l'art et les principes des capteurs chimiques et les biocapteurs.

Le deuxième chapitre étudie une présentation des techniques optiques qui permettent la démonstration de la détection de molécules absorbantes dans solution traitée. La théorie des méthodes électrochimiques courantes (voltammétrie, SVW) qui sont associées pour l'analyse des polluants inorganiques sont aussi traité dans ce chapitre.

Le chapitre troisième est consacré à une étude la détection de potassium a neveux méthode capteur optique, nous avons développé une méthode colorimétrique rapide de détection des ions potassium à base de nanoparticules d'or modifié avec de l'aminobenzo-18-crown-6 qui présente une excellente sélectivité, anti-interférence et sensibilité. Premièrement, K^+ peut être bien chélaté avec ABC. Ensuite, lorsque des NPs ont été ajoutés, ABC peut être modifié à la surface des NPs Au en raison de la formation de liaisons NPs entre les NPs Au et le groupe amino sur ABC, ce qui peut induire l'agrégation des NPs.

Chapitre quatrième nous allons présenter la détection de potassium dans le sang en utilisant un capteur électrochimique, conductimétriques à base de nanotubes de carbone décorés par des nanoparticules d'or avec une benwo18 crown. Des testes en milieux réels ont été réalisés avec une grande sensibilité (détection de potassium dans le sang). Nous finirons ce manuscrit par une conclusion générale reprenant les démarches et les résultats importants.

CHAPITRE I. GÉNÉRALITÉ SUR LES CAPTEURS OPTIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES

I.1. INTRODUCTION

Les capteurs ont une large gamme d'applications, de la température et de l'humidité à la détection de la pression et de la lumière. Ils sont utilisés pour mesurer et surveiller les conditions dans différents environnements, tels que les environnements industriels et les espaces publics. Les capteurs se présentent sous diverses formes, notamment mécaniques, électriques et chimiques, et peuvent être installés dans différents appareils, tels que les Smartphones et les voitures. En détectant les changements dans leur environnement, les capteurs permettent l'automatisation de divers processus, ce qui en fait un outil essentiel pour la société moderne [2].

Parmi les différents domaines d'application des capteurs, on retrouve la santé, l'environnement, le contrôle qualité des aliments, les communications optiques, les usages domestiques et la défense. Les capteurs sont des dispositifs qui transforment des stimuli externes, tels que des changements physiques ou chimiques, en un signal souvent électrique (voir figure I.1). Leur utilisation est vaste et diversifiée, la tendance étant à l'optimisation de leurs capacités de traitement.

Les appareils portables devenant de plus en plus populaires, les fabricants développent des capteurs aux dimensions plus petites et plus compactes. Cela permet une sélectivité dans la mesure tout en maintenant une sensibilité et une résolution élevées. Le transducteur agit comme élément actif dans un capteur, convertissant la mesure d'une grandeur physique en une indication telle qu'une mesure ou une détection.

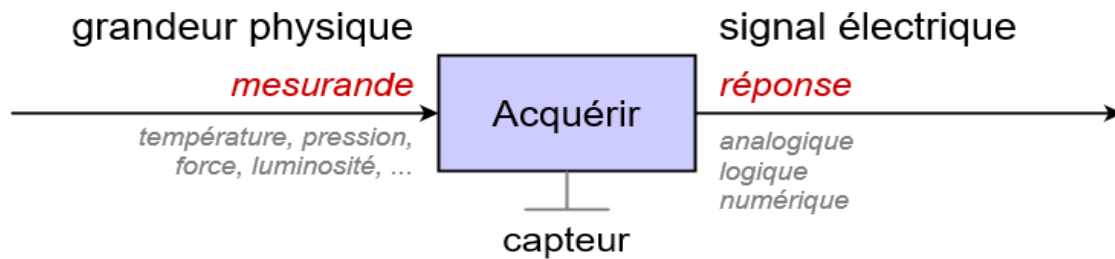


FIGURE I - 1 Général d'un transducteur

I.2. CAPTEURS OPTIQUES

Au cours des deux dernières décennies, il y a eu un progrès rapide dans l'optoélectronique et la technologie des communications optiques (figure I-2a). Cela a conduit à la création de divers appareils, notamment des pointeurs laser, des disques compacts, des lecteurs de codes à barres et des imprimantes laser, qui font désormais partie intégrante de notre vie quotidienne. Les capteurs optiques ont joué un rôle crucial dans ce progrès technologique, et leur capacité à s'intégrer aux instruments électroniques a favorisé ce développement [3]. Les capteurs optiques se composent d'une source lumineuse, d'éléments optiques (tels que des miroirs, des lentilles et des prismes) et de photodétecteurs (figure I.2b) et peuvent être conçus pour détecter toute variable physique ou complexité du système [4].

La littérature révèle une gamme variée de méthodes de détection optique qui reposent sur diverses variables détectables. De manière incomplète, nous allons agréger et catégoriser ces techniques en deux groupes selon la méthode de détection : méthodes réfractométriques et spectroscopiques.

I.2.1. TRANSDUCTEUR OPTIQUE

Grâce à ces techniques de transduction, telles que l'ellipsométrie, l'interférométrie, la spectroscopie de diffraction ou la spectroscopie à miroir résonnant ou la résonance plasmonique de surface (SPR), une grande variété de méthodes de transduction optique ont

été utilisées dans les biocapteurs. La biorecognition dépend des changements de l'indice de réfraction, des propriétés d'absorbance de l'analyte ou des changements photochimiques dans la zone de transduction [5].

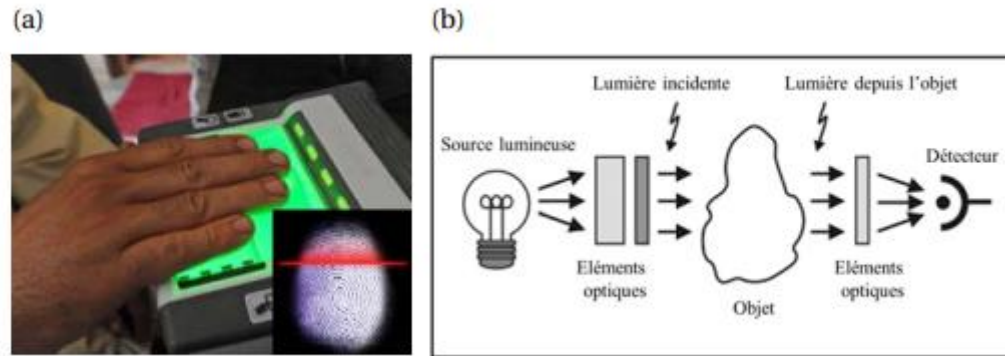


FIGURE I - 2 Scanner d'empreintes digitales. (b) général d'un capteur optoélectronique.[4]

I.2.2 METHODES REFRACTOMETRIQUES

Réfraction est un phénomène connu par lequel les ondes lumineuses changent de direction lorsqu'elles se déplacent entre des substances uniformes et transparentes (Figure 1-3). Cette altération est provoquée par les caractéristiques optiques des milieux impliqués.

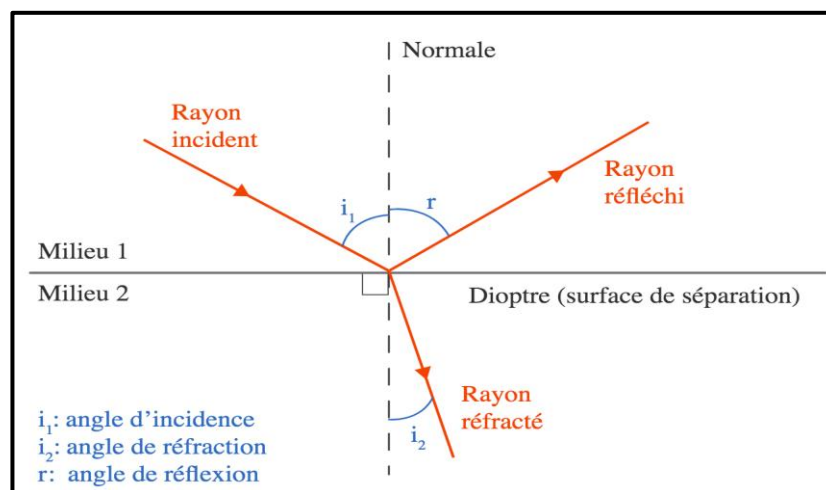


FIGURE I - 3 Réfraction de la lumière à l'interface entre deux milieux.

I.2.2.1 ELLIPSOMETRIE ET POLARIMETRIE

Mesure de l'altération de l'état de polarisation de la lumière lors de la réflexion de la surface d'un échantillon est une application de l'ellipsométrie, une technique qui examine la nature vectorielle du champ électromagnétique. La polarisation de la lumière est modifiée après sa réflexion sur la surface d'un milieu, dont le degré est influencé par les propriétés optiques et structurelles du milieu (figure I-4). En analysant ce changement de polarisation, les propriétés optiques du milieu peuvent être déduites [6].

L'ellipsométrie est généralement utilisée pour déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction d'une substance qui a été appliquée en couche mince sur un substrat. Ceci peut être réalisé en mesurant l'état de polarisation. Cette technique a été qualifiée de méthode courante [7].

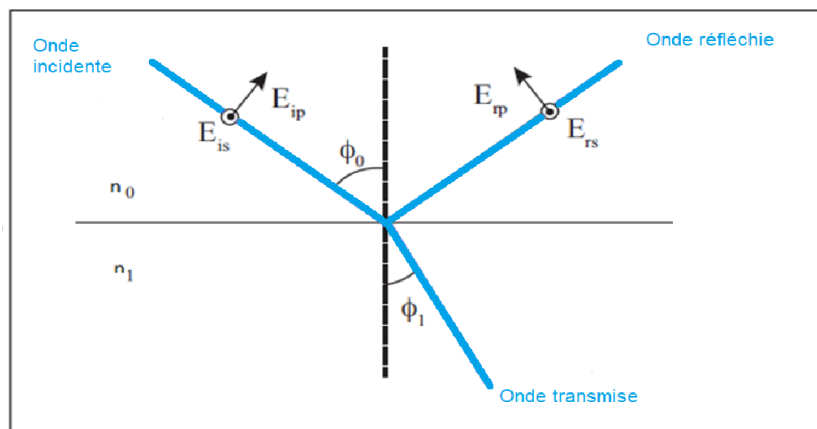


FIGURE I - 4 Principe de l'ellipsométrie. [8]

I.2.2.2. INTERFERENCES

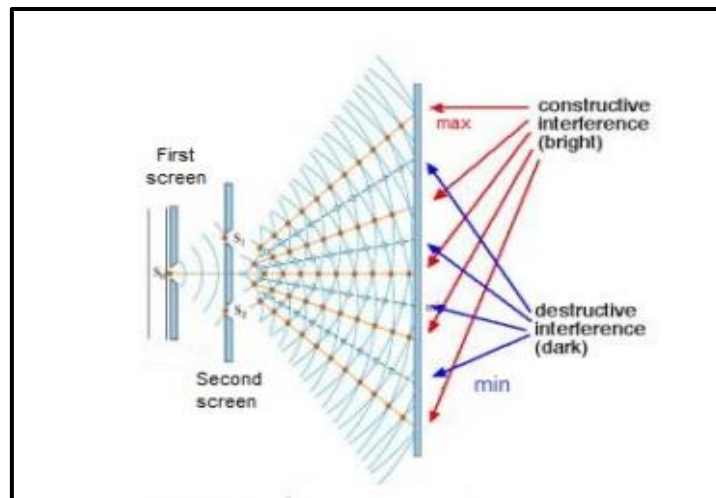


FIGURE I - 5 De l'expérience des fentes de young[9]

Grâce au phénomène d'interférence, une technique de transduction est créée qui s'appuie sur la nature ondulatoire de la lumière. La théorie derrière cette technique est fondée sur la notion fondamentale que chaque vibration sinusoïdale est corrélée à un rayonnement monochromatique (figure I.5).

Ce phénomène d'interférence d'ondes est actuellement largement utilisé pour développer des capteurs basés sur des mesures de phase. Par conséquent, les interféromètres sont actuellement principalement utilisés en instrumentation dans divers domaines tels que l'astronomie, l'océanographie, la sismologie, la mécanique quantique, la détection biochimique, la télémétrie, la mesure de contraintes ou la déformation mécanique [9-10].

I.2.2.3. ONDE EVANESCENTE

Basée sur l'interaction entre les ondes électromagnétiques et le mesurande, une méthode de modulation d'intensité est introduite dans cette section. La modulation est produite par réflexion interne totale, un phénomène où les rayons arrivant à certains angles sont complètement réfléchis à l'interface d'un milieu plus réfractif (n_c) et d'un milieu moins réfractif ($n_{sup} < n_c$). Malgré cela, la lumière parviendra à traverser l'interface et à pénétrer

dans une certaine mesure dans le milieu avec un indice de réfraction plus faible, tel que déterminé par le principe de réflexion interne totale [11].

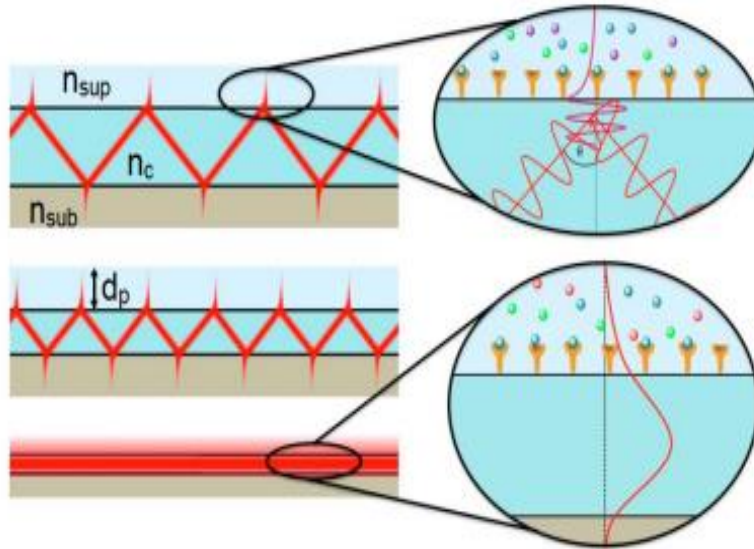


FIGURE I - 6 Détection par onde évanescente

I.2.3. METHODES SPECTROSCOPIQUES

Matière émet, absorbe ou diffuse un rayonnement électromagnétique et la spectroscopie est l'étude de ce phénomène. En mesurant la longueur d'onde, les techniques spectroscopiques peuvent révéler des détails sur la structure moléculaire de la matière. L'une de ces techniques est la spectroscopie infrarouge, qui repose sur les vibrations des atomes et leurs liaisons au sein d'une molécule. Un échantillon est exposé à un rayonnement infrarouge et le spectre résultant montre les niveaux d'énergie auxquels l'absorption se produit (Figure I.7).[12] La fréquence vibratoire de la substance d'essai correspond à l'énergie présente lors d'un pic du spectre d'absorption.

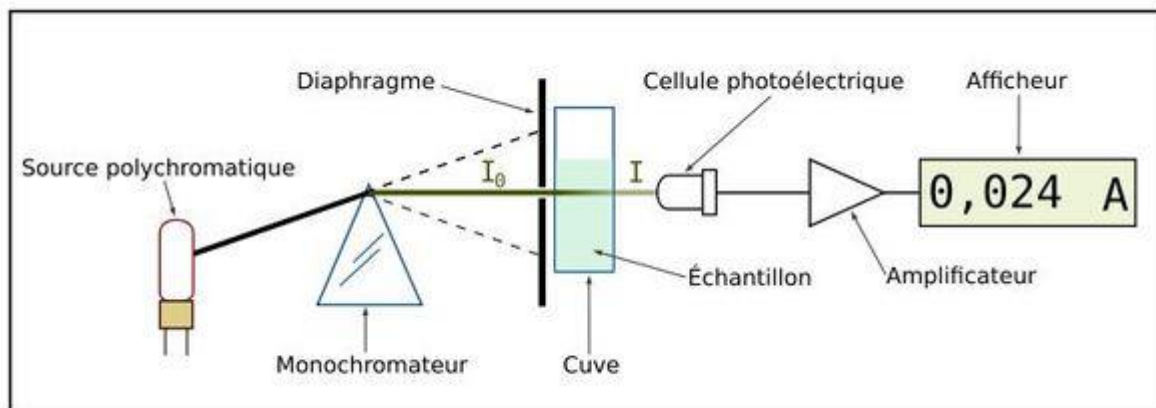


FIGURE I - 7 Diagramme basique d'un spectromètre [13].

I.2.3.1 LUMINESCENCE

Émission de rayonnement électromagnétique non thermique est connue sous le nom de luminescence. Certaines substances possèdent la propriété unique de réémettre l'énergie absorbée sous forme de photons (dans le visible, le proche ultraviolet ou l'infrarouge) suite à une excitation - chimique, électrique ou autre. Dépassant l'émission d'énergie thermique liée à la température de la substance, ces photons sont en abondance [14].

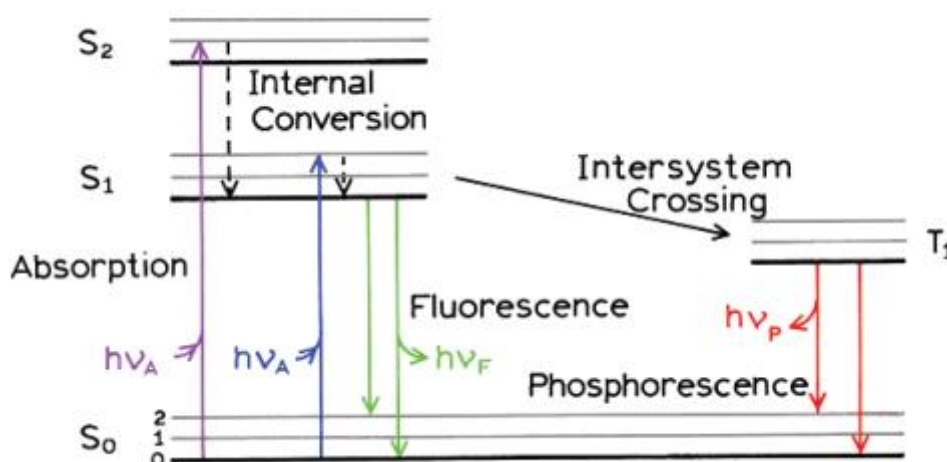


FIGURE I - 8 Niveaux d'énergie et du spectre des différents types de luminescence [15].

Représentant les niveaux d'énergie et les spectres des types de luminescence, le diagramme de Jablonski affiche les effets d'absorption (violet et bleu) avant les transitions assistées par les phonons et non radiatives. L'émission des transitions radiatives induites par les photons est représentée par le vert et le rouge représentant respectivement la fluorescence et la phosphorescence (Figure I.8). Les molécules marqueurs interagissent avec des molécules cibles spécifiques dans des capteurs optiques conçus pour optimiser le processus de luminescence. Les transitions non radiatives sont représentées par des flèches en pointillés.

Une technique utilisée par ces types de capteurs est la détection avec marquage. Plus précisément, la transduction est obtenue par l'absorption de l'énergie lumineuse par des molécules fluorescentes à une longueur d'onde, puis en la libérant sous forme de lumière fluorescente à une autre longueur d'onde. Le principe de la détection d'une seule molécule repose sur ce processus, selon une recherche citée dans [16].

En utilisant des fibres optiques ou des plates-formes intégrées, des détections de luminescence ont été démontrées dans certains cas, comme on le voit dans des études de recherche [16-17].

I.2.3.2. DIFFUSION RAMAN

L'analyse des vibrations dans la matière est l'objectif de la spectroscopie Raman, une technique optique construite sur le principe de la diffusion Raman. Lorsque la lumière et la matière interagissent, divers événements se produisent : une partie de la lumière est réfléchi, une autre est diffusée et le reste traverse l'échantillon. Dans un milieu dense, la lumière subit des effets tels que la réfraction, l'absorption et la diffusion [18]. En raison de cette diffusion de la lumière, une partie du faisceau lumineux change de direction de nombreuses manières. L'apparition de la diffusion élastique est connue sous le nom de diffusion de Rayleigh et est définie par la similitude d'énergie entre les photons diffusés et la lumière incidente. Néanmoins, environ un photon sur un million dans la lumière diffusée subit un changement

d'énergie par rapport à la lumière incidente. Cet événement est appelé diffusion Raman, qui comprend la variation Stokes ou Anti-Stokes (figure I-9).

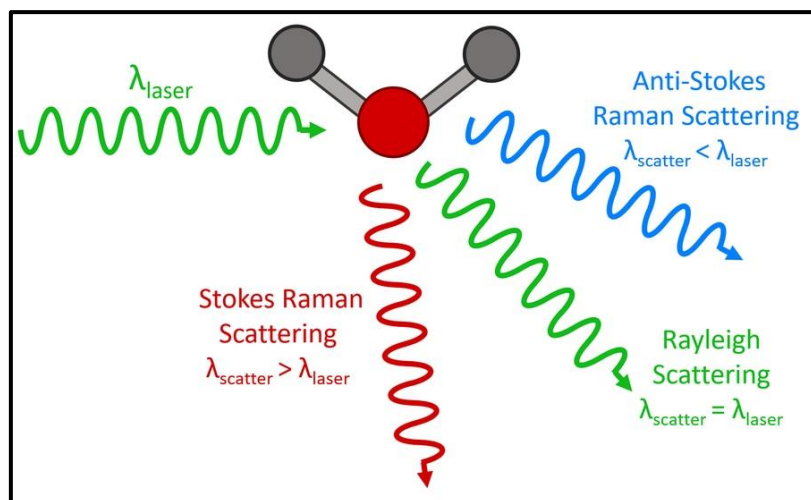


FIGURE I - 9 Diffusion Raman due à l'excitation d'une molécule par un rayon laser [19].

L'acquisition d'un spectre de surface (figure I-9) est la méthode couramment utilisée pour identifier et caractériser la nature chimique d'une espèce par spectroscopie Raman. Dans cette méthode, l'intensité Raman est présentée en fonction de la différence de fréquence entre le photon diffusé et le photon incident. L'analyse par capteur de la position de la ligne Raman (fréquence du mode de vibration), de la largeur et de l'intensité est courante, ce qui est utile dans divers domaines, tels que l'identification de médicaments, les applications biomédicales, la chimie alimentaire et la surveillance de l'environnement [20, 21].

En ce qui concerne la spectroscopie Raman, cependant, certaines choses peuvent entraver une détection précise. Un excellent exemple est la fluorescence, qui peut souvent éclipser l'effet Raman en termes d'intensité. Le chauffage de l'échantillon provoque une émission de corps noir, conduisant à la fluorescence. Pour contourner cela, la longueur d'onde peut être modifiée. Les substances colorées peuvent se décomposer et conduire à des réactions photochimiques, et les réactions multiphotoniques [18] sont d'autres obstacles potentiels à la détection.

I.2. 3.3. ABSORPTION

L'interaction entre la matière et le rayonnement sert de base à la spectroscopie. Lorsque le rayonnement incident agit sur une molécule, celle-ci peut passer du niveau d'énergie E_1 à un niveau supérieur E_2 (figure I-10). Plus précisément, lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est d'environ un micromètre et que les énergies vibrationnelles des molécules sont les seules affectées, on parle de spectroscopie infrarouge. Pour absorber le rayonnement, les conditions d'absorption nécessaires doivent être remplies, selon l'expression suivante :

$$h\nu_0 = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (1.1)$$

Où ν_0 est la fréquence du rayonnement incident, h est la constante de Planck et ΔE est exprimée en différents nombres quantiques comme la différence entre deux niveaux d'énergie d'une caractéristique.

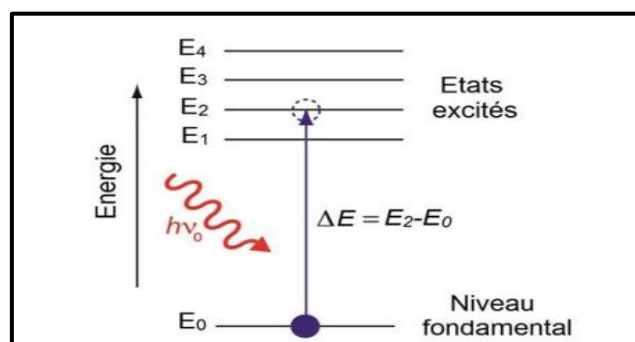


FIGURE I - 10 l'absorption d'un photon.

En raison de la géométrie des molécules, il existe différents modes de vibration. On peut les diviser en deux groupes, d'une part les vibrations des états de valence ou d'allongement symétrique ou antisymétrique (correspondant à la variation de la longueur de la liaison) et d'autre part les modes de déformation correspondant à la variation de la longueur de la connexion à l'angle formé par la liaison. Les molécules sont alors assimilées à des oscillateurs harmoniques dont la fréquence de vibration dépend de la masse et de la force de

liaison des atomes. Ainsi, un mode vibrationnel donné est caractéristique du groupement chimique de la molécule [22].

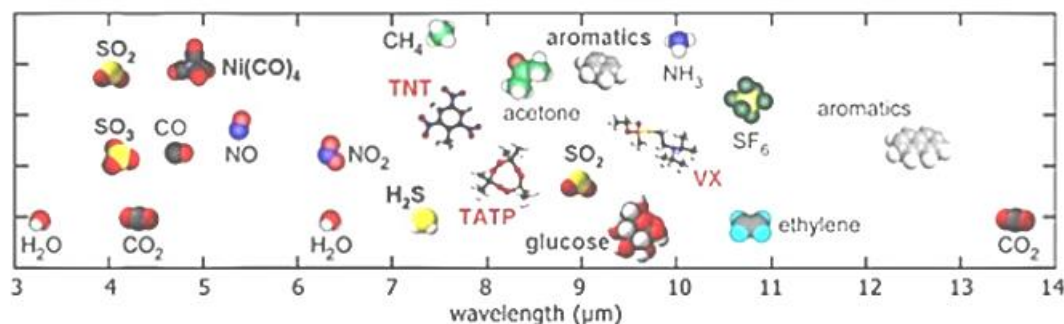


FIGURE I - 11 Région spectrale du Moyen Infrarouge [23].

I.3. CAPTEURS CHIMIQUES ET ELECTROCHIMIQUES

I.3.1. INTRODUCTION

Ces dernières années, la demande en méthode de détection d'espèce chimique et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité, de contrôle de procédé. Dans le domaine de la détection des espèces chimique ou biologique, il convient de distinguer les analyseurs (instruments classiques d'analyse) sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre.

I.3.2. DEFINITION

Un système qui utilise des réactions chimiques ou biologiques pour détecter des composés d'intérêt. Il est constitué d'une couche chimiosélective ou biosélective chargée de la reconnaissance sélective de l'espèce chimique ou biochimique (analyse) à analyser et d'un capteur représentant le mode de détection, jouant le rôle de traducteur en convertissant le

signal électrique d'interaction ou de reconnaissance physico-chimique ou la relation entre récepteurs biologiques et substances cible dans les signaux optiques [24].

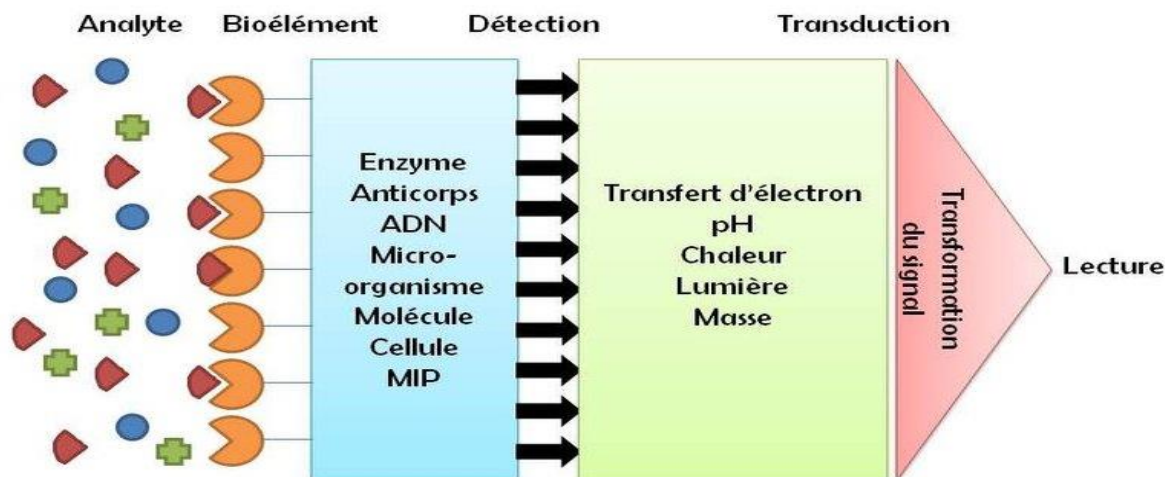


FIGURE I - 12 Principe de fonctionnement d'un biocapteur.

I.3.3. COUCHE SENSIBLE

C'est le visage du récepteur fixe. Selon les cas, cette couche peut être en oxyde, nitrure de silicium, verre, tantale, ou analogue. Il peut également servir de récepteur principalement dans le cas de la détection de produits chimiques. Dans ce cas, l'adsorption se produit entre la couche sensible et l'analyse. [24].

I.3.4. METHODES DE TRANSDUCTION

Dans le domaine des biocapteurs, différents systèmes de transduction basés sur différents principes sont couramment utilisés afin de convertir la reconnaissance moléculaire résultant de l'interaction entre analyse et biorécepteur en un signal électrique exploitable. Le type de transducteur est sélectionné en fonction de la modification biochimique produite par le récepteur biologique. L'adéquation entre ces deux entités permet d'obtenir un signal sensible facilement exploitable et à bruit de fond minimal, ce qui assure un meilleur seuil de détection et augmente ainsi l'efficacité du biocapteur.[25]

Les propriétés du transducteur sont souvent utilisées comme base pour classer différents biocapteurs. De nombreux transducteurs ont été utilisés pour développer des biocapteurs, notamment des transducteurs optiques, thermiques, mécaniques et électrochimiques.

I.3.4.1 .TRANSDUCTEURS MECANIQUES

Les méthodes de transduction mécanique reposent principalement sur la génération et la détection d'ondes mécaniques ou acoustiques. Avec le développement des microsystèmes, de nombreuses études sont apparues récemment. En fait, comme nous le verrons, la réduction de taille évolue vers une augmentation de sensibilité, les phénomènes localisés en surface tendant à devenir dominants lorsque le rapport surface/volume augmente.

I.3.4.2. TRANSDUCTEURS ELECTROCHIMIQUE

Ce type de transducteur repose sur le changement mesurable d'une propriété physique (Mobilité des porteurs de charges) due à une réaction chimique à la surface ou dans le volume du capteur [26]. Les transducteurs électrochimiques fonctionnent en continu dans des milieux liquides et gazeux. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de capteurs ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité).[26]

Dans tous les procédés électrochimiques, le signal électrique généré entre deux bornes d'électrode est mesuré par une réaction redox de la substance à détecter. Lors de ce transfert de charge, une transformation chimique (redox) se produit. Ces réactions d'oxydation et de réduction suivent le schéma réactionnel suivant [27]:

Réduction



I.3.5. DOMAINES D'APPLICATION DES CAPTEURS CHIMIQUES

Les capteurs chimiques et biochimiques ont prouvé leurs capacités de mesures dans nombreux domaines d'application. Nous citons à titre exemple :

❖ SERVICES MÉDICAUX

Les services médicaux sont les principaux secteurs d'application des capteurs chimiques et biochimiques, 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. [28].

TABLEAU I - 2 Capteurs Chimiques Et Biochimiques Destiné Au Secteur De Santé [29]

Analyte	Méthode d'essai
Glucose	Ampérométrie biocapteur
Urée	potentiométrique biocapteur
Lactate	Ampérométrie biocapteur
Cholestérol	Ampérométrie biocapteur
Pénicillines	potentiométrique biocapteur
Sodium	Electrode sélective d'ions verre
Potassium	Electrode sélective d'échange
Calcium	Ionophore ion –selective electrode
Oxygène	Capteur de trempe de fluorescence
PH	Electrodes sélective d'ions en verre

❖ DOMAINE PHARMACEUTIQUE

Les capteurs chimiques utilisés aussi dans les analyses pharmaceutiques dont le but d'identifier et de quantifier rapidement les matières premières, présents dans diverses formulations, afin de garantir les critères d'assurance de qualité. [30]

❖ INDUSTRIE AGRO-ALIMENTAIRE

Ces dernières années, la demande des capteurs chimiques et biochimiques donnant des réponses rapides s'est accrue dans le domaine 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.

❖ CONTROLE 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 [31].

Les capteurs chimiques sélectifs pour la détection des métaux lourds par exemple, zinc [32], plomb [33], cadmium [34], magnésium [35].....etc. et d'autres substances comme le phénol et le naphthalène.

CONCLUSION

Les capteurs optiques sont actuellement utilisés dans de nombreux domaines de la société, notamment la défense, la santé et la surveillance de l'environnement. Par conséquent, le défi actuel est de concevoir des dispositifs plus performants en termes de sensibilité et de résolution. La taxonomie présentée dans ce manuscrit permet de présenter différentes techniques de détection à partir de principes physiques. Parmi ces techniques de détection optique, la spectroscopie présente un fort potentiel de sélectivité. Les techniques spectroscopiques sont donc particulièrement bien adaptées pour opérer dans le domaine spectral du MIR, puisque la présence de bandes d'absorption pour de nombreuses substances permet d'identifier et de quantifier ces molécules. Dans ce contexte, suivant tendance à la miniaturisation des systèmes de détection, la suite de ce chapitre sera consacrée aux capteurs fabriqués avec une optique intégrée pour les applications de spectroscopie infrarouge

Moyenne. Il n'est pas rare de rencontrer des procédés avec des dizaines de points de mesure dans l'industrie. Les opérateurs s'appuient sur les informations fournies par les capteurs pour surveiller la progression de leurs processus. Ceci est très exigeant et remet souvent en cause la fiabilité du capteur.

Au fur et à mesure que des capteurs sont ajoutés, ils doivent devenir plus fiables et la confiance dans les informations envoyées doit croître.

La technicité des capteurs nécessite des connaissances scientifiques et techniques dans de multiples domaines : mécanique, électronique, informatique, métrologie, etc., ce qui complique le travail des techniciens. Les industriels doivent constamment suivre les évolutions technologiques et améliorer les performances de leurs capteurs et développer de nouveaux appareils. L'utilisateur doit sélectionner un capteur en fonction des contraintes métrologiques et opérationnelles.

CHAPITER II. METHODE D'ANALYSE

II.1. INTRODUCTION

L'électrochimie est une discipline dont on peut dire, schématiquement, qu'elle étudie la relation entre transformations chimiques et passage de courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation de réactions chimiques à partir d'énergie électrique (électrolyses), détection et dosage d'espèces chimiques (électrochimie analytique), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnels (électrochimie organique, corrosion), réalisation de dispositifs (batteries, capteurs), etc. Dans ce chapitre nous décrirons la nature les électrodes et la cellule, utilisés et Nous présenterons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées qui sont: la voltampérométrie cyclique (VC), différentielle a onde carrée (SWV).

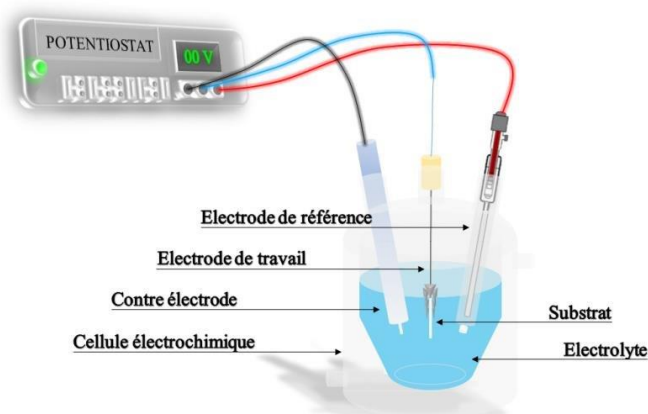


FIGURE II- 1 Cellule électrochimique à trois électrodes

II.2.TECHNIQUES D'ANALYSES :**II.2.1.TECHNIQUES D'ANALYSES OPTQUE****II.2.1.1.SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE**

Spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse quantitative qui permet de mesurer la concentration d'une solution selon le principe d'absorption de la lumière par les molécules ou les ions d'un échantillon à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique. Cette absorption provoque une transition électronique d'un niveau d'énergie.



FIGURE II- 2 Spectrophotométrie UV-Visible

II.2.1.1.1. PRINCIPE

La détermination des longueurs d'onde des rayonnements électromagnétiques absorbés se fait grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. L'appareil le plus utilisé en lycée est le spectrophotomètre mono-faisceau, dont le schéma de principe est présenté ci-dessous :

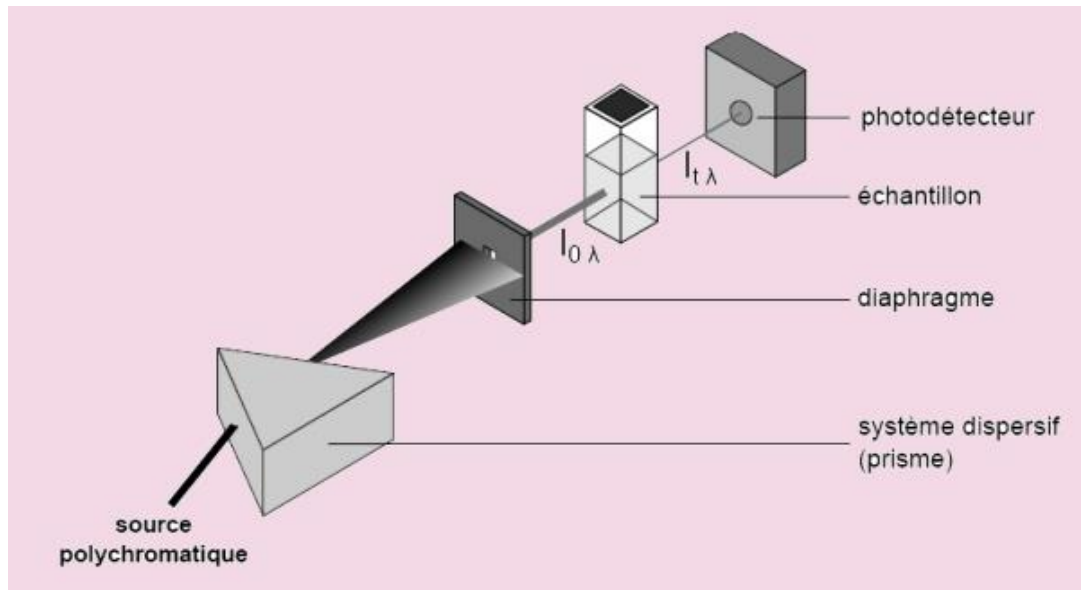


FIGURE II- 3 Principe de fonctionnement d'un Spectromètre UV-Visible

Expérimentalement, l'appareil extrait comme donnée brute l'intensité $I_{t,\lambda}$, obtenue après traversée de la solution. Celle-ci étant dépendante de la source, on préfère calculer deux grandeurs dérivées : l'absorbance A et la transmittance T.

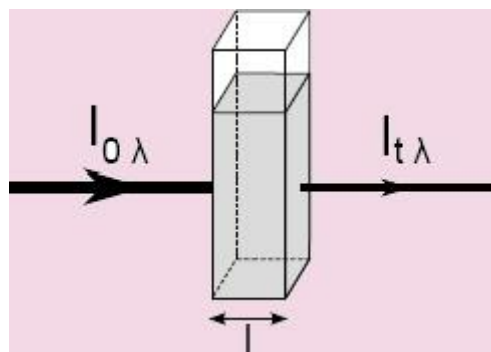


FIGURE II- 4 Illustrant la notion de transmittance[36]

La transmittance T est définie par : $T = I_{t,\lambda} / I_{0,\lambda}$. On l'exprime en pourcentage.

L'absorbance A se calcule par : $A = \log(I_{0,\lambda} / I_{t,\lambda}) = - \log T$. C'est une grandeur positive.

II.2.2. TECHNIQUES D'ANALYSES ELECTROCHIMIQUES

Les méthodes électrochimiques peuvent être divisées en plusieurs catégories en fonction du paramètre qui est contrôlé et de celui qui est mesuré [37]. On peut ainsi distinguer :

II.2.2.1. VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE VC

La Voltamétrie cyclique est l'une des techniques les plus utilisées vu qu'elle permet de donner des informations sur les réactions électrochimiques se produisant à l'interface solide/liquide. Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif et qu'elle permet aussi de fournir une estimation du potentiel redox des espèces électroactives. Pour obtenir un voltammogramme cyclique, on utilise un montage expérimental à trois électrodes. On peut aussi dire La Voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation : [38]

$$E = E_i + v.t \quad (1.2)$$

D'où :

- E : potentiel de l'électrode indicatrice (volt).
- E_i : potentiel initial appliqué à l'électrode.
- V : Vitesse de balayage,
- $v = dE/dt$ (v/s).
- t : Temps (s).

II.2.2.1.1. PRINCIPE LA VOLTAMPEROMETRIE

La voltampérométrie consiste à appliquer une différence de potentiel variable, deux balayages linéaires (« aller »/« retour ») du potentiel en fonction du temps, entre une électrode de référence et une électrode indicatrice, au contact de laquelle va se produire une réaction d'oxydo- réduction ($Ox + ne \leftrightarrow Red$).

La réponse du système est l'enregistrement du courant, en fonction de la tension appliquée. Cette réponse se présente sous la forme de la courbe $I = f(E)$, appelé voltammogramme, qui est une caractéristique de l'espèce électroactives.

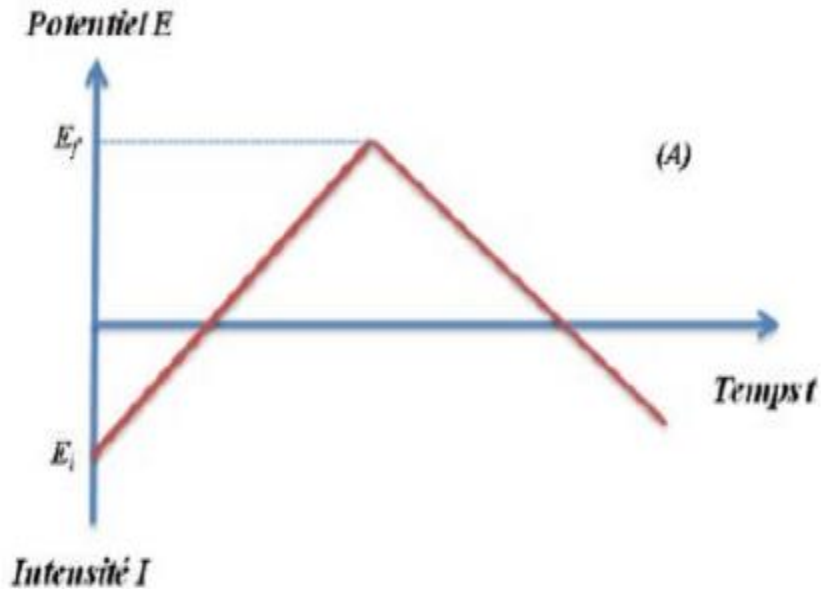


FIGURE II- 5 Voltampérométrie cyclique forme du potentiel imposé $E = f(t)$

La Voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs ont représenté par la figure. [39]

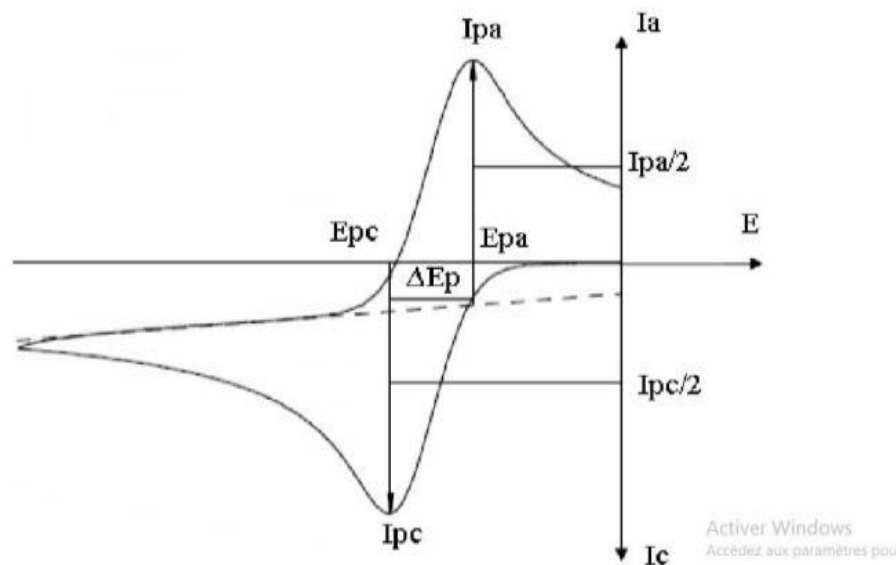


FIGURE II- 6 Forme du potentiel imposé $E = f(t)$, Réponse en courant $I = f(E)$. [40]

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

- I_{pa} , I_{pc} : courant des pics anodique et cathodique.
- E_{pa} , E_{pc} : potentiel de pic anodique et cathodique.
- $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

II.2.2.1.2. AVANTAGES DE LA VOLTAMPEROMETRIE

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer : [41]

- La rapidité de mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces Présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.

II.2.2.2.VOLTAMPEROMETRIE DIFFERENTIELLE A ONDE CARREE (SWV)

Voltampérométrie à onde carrée (SWV), est basée sur la variation de potentiel, appliqué à l'électrode de travail, en fonction du temps, est constitué d'un escalier de potentiel, sur les marches duquel une impulsion de potentiel de période $T = (1 / f)$ (typiquement la fréquence f), et d'amplitude constante ΔE . Le signal mesuré est la différence $\Delta I = I_c - I_f$ entre les courants mesurés à la fin de chaque montant, I_c (courant capacitif à t_1) et pulse descendant de l'onde carrée, (courant faradique à t_2) voire « figure II-7 ». Le principal avantage de la voltampérométrie à onde carrée est permet de varier le potentiel à des vitesses de balayage beaucoup plus élevées (de l'ordre de 0.5 V s^{-1}) et ainsi d'améliorer la sensibilité avec des limites de détection très faibles, en prenant avantage des réponses. Non seulement par la réduction du temps d'analyse (un voltammogramme peut être enregistré en quelques secondes), mais également par une augmentation du rapport (I_f / I_c). En effet, après une variation instantanée de potentiel, la décroissance du courant capacitif a lieu plus rapidement que la décroissance du courant faradique.

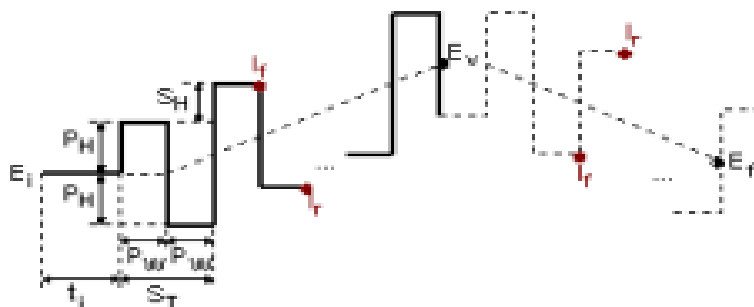


FIGURE II- 7 SWV voltampérométrie à onde carrée[42]

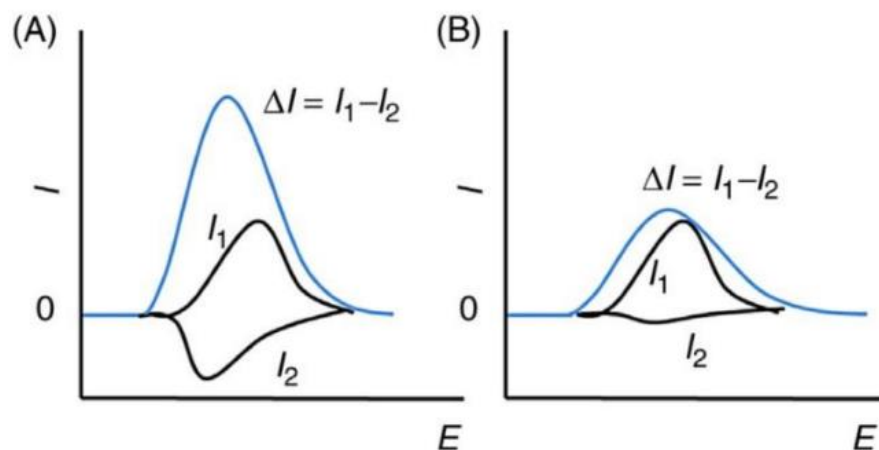


FIGURE II- 8 Voltammogramme à onde carrée, où : (A) pour un processus redox[43]

Dans le cas d'un système réversible, le courant différentiel δI_p est proportionnel à la concentration des analytes correspondants selon l'équation suivante :

$$\delta I_p = nFC \frac{1-\Omega}{1+\Omega} \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \quad \text{Avec } \Omega = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT}\right) \quad 1.3$$

Avec :

δI_p : Le courant différentiel (A) ;

C: La concentration de l'espèce électroactive (mol m⁻³) ;

D: Le coefficient de diffusion (m² s⁻¹) ;

ΔE : L'amplitude du signal carré (V).

Dans le domaine de fréquences où le système peut être considéré comme réversible (δI_p proportionnel à la concentration des analytes) et pour de faibles amplitudes de potentiel, la courbe obtenue présentée en « Figure II.8 » a une forme gaussienne et la largeur à mi-hauteur du pic $W_{1/2}$ est définie par la relation suivante :

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF} \quad 1.4$$

Application de la voltampérométrie différentielle à onde carrée La voltampérométrie à onde carrée (SWV) a été utilisée pour la caractérisation électrochimique. Elle est une méthode rapide, précise et rentable, cette technique est très importante pour la détection sélective et sensible des ions du potassium dans des échantillons réels: des échantillons d'eau [44, 45], des extraits de cendres volantes et des eaux minérales [46], de l'eau minière [47], des repas [48], des eaux usées [49 ,50], de l'eau, des aliments et des échantillons pharmaceutiques [51].

II.2.2.3. PROCEDURE EXPERIMENTAL

Les mesures électrochimiques réalisées au cours de ce travail font appel à un montage potentiostatique à trois électrodes « Figure II-9 ». Il comprend une électrode de travail, qui est un siège des réactions électrochimiques étudiées, une électrode auxiliaire, qui ferme le circuit électrique, et une électrode de référence, qui permet de contrôler et mesurer à chaque instant le potentiel de l'électrode de travail. Pour toutes les mesures électrochimiques réalisées, nous avons utilisé une cellule électrochimique, thermostatée et à double paroi.

Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un EC-Lab SP-300 avec un système à trois électrodes classiques à l'intérieur d'une cage de Faraday à la température ambiante: une électrode CV modifiée qui a été utilisé en tant qu'électrode de travail, un fil de platine comme contre électrode et une électrode au calomel saturé (ECS) comme étant l'électrode de référence.



FIGURE II- 9 Montage expérimental potentiostatique à trois électrodes

II.2.2.3.1. PRINCIPE D'UNE CELLULE A TROIS ELECTRODES

Une réaction d'oxydation ou de réduction s'effectue dans une cellule électrochimique contenant une solution dans laquelle se trouvent des ions. Au sein de cette cellule, une électrode de travail et une contre-électrode assurent la circulation du courant. C'est la réponse obtenue au niveau de l'électrode de travail qui est observée. Une électrode de référence est ajoutée à ce milieu afin de pouvoir contrôler en permanence le potentiel de la solution. En effet, cette électrode de référence est isolée dans un environnement ionique saturé afin qu'elle conserve toujours le même potentiel. Ainsi le potentiel présent dans le milieu d'analyse est déduit par rapport à cette référence et un rétrocontrôle assuré par le potentiostat permet de régler régulièrement les variations de potentiel pendant l'analyse [38]. (Figure II.10) suivante présente le montage nécessaire pour l'utilisation d'un système à trois électrodes.

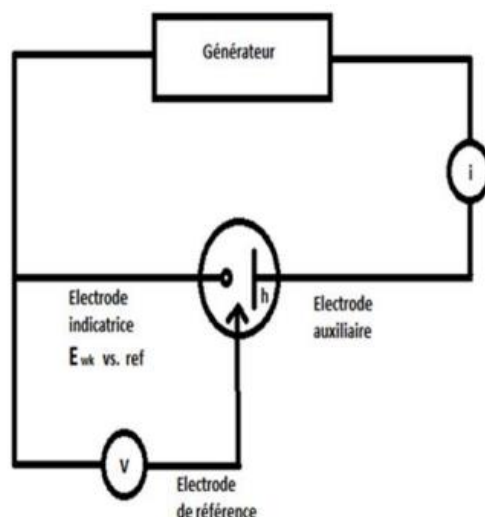


FIGURE II- 10 Cellule Electrochimique

CONCLUSION

La spectroscopie UV-Visible permet ainsi d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (via l'ordre de grandeur de λ_{\max} et ε_{\max}) mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert). Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie (après construction d'une droite d'étalonnage et report d'une mesure expérimentale) ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique électrochimique et techniques d'analyses stationnaire tel que la voltampérométrie cyclique et voltamperometrie differentielle a onde carree (swv) qui est une méthode rapide et facile à utiliser, elle permet d'une part d'obtenir rapidement des informations thermodynamique et cinétiques concernant le système étudié et d'autre part de vérifier et d'éclaircir certaines hypothèses décrit par la technique non stationnaire (spectroscopie d'impédance électrochimique) ; cette dernière permet la modélisation des phénomènes sensés se développer à l'interface électrode/électrolyte à l'aide d'un circuit équivalent.

CHAPITRE III. DÉVELOPPEMENT D'UN CAPTEUR OPTIQUE À BASE DE NANOPARTICULE D'OR POUR LA DÉTECTION DE POTASSIUM

III.1. INTRODUCTION

Comme nous le savons tous, les ions potassium K^+ jouent un rôle important dans le corps en tant qu'éléments inorganiques importants, maintenant l'auto-équilibre du corps [53]. Tels que le maintien du myocarde, du système nerveux, la teneur en eau normale de la cellule, la fonction de l'acidité et de l'alcalinité humaines, le métabolisme du corps, le nettoyage du corps humain et fournissant de l'oxygène [54-55]. Le K^+ est principalement excrété par les reins [56] et il y a une grande quantité de K^+ dans l'urine. Le niveau normal de K^+ dans l'urine reste dans les 40-120 μM dans les 24 heures [57]. Cependant, lorsque certaines maladies surviennent dans le corps humain, la concentration de K^+ dans l'urine devient anormale [58,59]. Par exemple, l'hypertension, les maladies rénales, les maladies des glandes surrénales et les maladies rénales primaires peuvent entraîner un excès de K^+ concentration [60, 61]. Bien qu'une faible concentration de K^+ puisse être causée par la maladie d'Addison, la néphrite glomérulaire sévère, la pyélonéphrite, la sclérose rénale et l'insuffisance rénale aiguë ou chronique [62]. Par conséquent, le développement d'un capteur K^+ simple, rapide et hautement sélectif qui peut être appliqué à l'urine est crucial dans l'analyse de la fonction rénale et le diagnostic de la maladie.

Jusqu'à présent, la détection de K^+ a fait des progrès significatifs et des méthodes de détection de K^+ ont été développées et appliquées sur la base de différentes techniques, y compris la spectrométrie d'absorption atomique de flamme [63], les capteurs à fibre optique [64-65], la fluorescence spectre [66-67] et méthode électrochimique [68-69]. Bien que ces méthodes présentent de nombreux avantages, tels qu'une sensibilité élevée, un fonctionnement simple, une vitesse élevée et une portabilité élevée, la préparation des échantillons est compliquée et ces méthodes nécessitent des professionnels. Techniciens avec

l'inconvénient de prendre du temps et laborieux. En même temps, l'instrument est coûteux et encombrant, et il n'est pas adapté à une détection rapide sur site. Sur la base des lacunes des méthodes ci-dessus, une méthode simple et rapide Une méthode de détection doit être développée. La méthode de détection colorimétrique[70, 71] à base de nanoparticules d'or présente l'avantage d'un fonctionnement simple, d'une sensibilité élevée et peut répondre à l'exigence de détection sur site, qui a été[72] utilisée pour détecter petites molécules[73-74], protéines[75], ADN[76] et ions de métaux lourds[77]. Des méthodes de détection colorimétrique ont également été utilisées pour détecter le K^+ . Sur le mécanisme d'agrégation des nanoparticules d'or. Une structure en sandwich entre l'éther couronne et le K^+ avec un rapport de 2:1 s'est formée. Cette méthode a été appliquée avec succès à la détection de K^+ dans l'urine. Cependant, l'agent de modification de surface doit être synthétisé au cours de l'expérience, et le processus de synthèse était compliqué.

Est développé une méthode de détection du K^+ en utilisant une colorante hémocyanine contenant un fluorophore combiné avec du phénylazo-18-crown-6-lactate (ACLE). Le capteur présentait une réponse linéaire au K^+ allant de 0 à 200 μM , et il était principalement utilisé pour détecter le k^+ dans l'urine, les cellules et l'environnement. Bien que la limite de détection soit excellente, elle présente les inconvénients de nécessiter une modification chimique et opération compliquée. Il est donc nécessaire de développer une méthode de détection colorimétrique simple pour K^+ Dans cet article, une nouvelle méthode rapide, simple et hautement sélective pour la détection de K^+ in situ par des NPs modifiées par benzo-crown est proposée. Comme nous tous sachez que les benzo-crown18 ont la propriété unique de former des hôtes-invités stables complexes avec des ions métalliques dans leur cavité centrale. Le groupe amine sur l'éther couronne (4-aminobenzo-18-crown-6, ABC) peut être modifié sur la surface de la nanoparticule d'or par des liaisons or-azote. Le diamètre des pores de la Benzo-18-crown correspond très bien au diamètre de K^+ ; et la structure en sandwich entre ABC et K^+ peut être formée, entraînant l'agrégation de nanoparticules d'or

et la modification du pic d'absorption de la résonance plasmonique de surface (SPR), qui peut être utilisé pour l'analyse qualitative et quantitative de K^+ .

III.2. RESUME GRAPHIQUE

Afin de détecter rapidement les ions potassium dans un plasma, nous avons développé une méthode colorimétrique rapide de détection des ions potassium à base de nanoparticules d'or modifiées avec de l'aminobenzo-18-crown-6 qui présente une excellente sélectivité, anti-interférence et sensibilité. Premièrement, K^+ peut être bien chélaté avec ABC. Ensuite, lorsque des NPs ont été ajoutés, ABC peut être modifiée à la surface des NPs Au en raison de la formation de liaisons NPs entre les NPs Au et le groupe amino sur ABC, ce qui peut induire l'agrégation des NPs. La couleur de la solution NPs a changé significativement du rouge vin au gris et un pic d'absorption caractéristique est apparu vers 620 nm. C'est-à-dire que le mécanisme de détection colorimétrique pour K^+ est basé sur le fait que la formation d'une structure complexe en sandwich stable de 2:1 entre ABC et K^+ a induit l'agrégation des NPs Au modifiées avec ABC en raison de la taille appropriée.

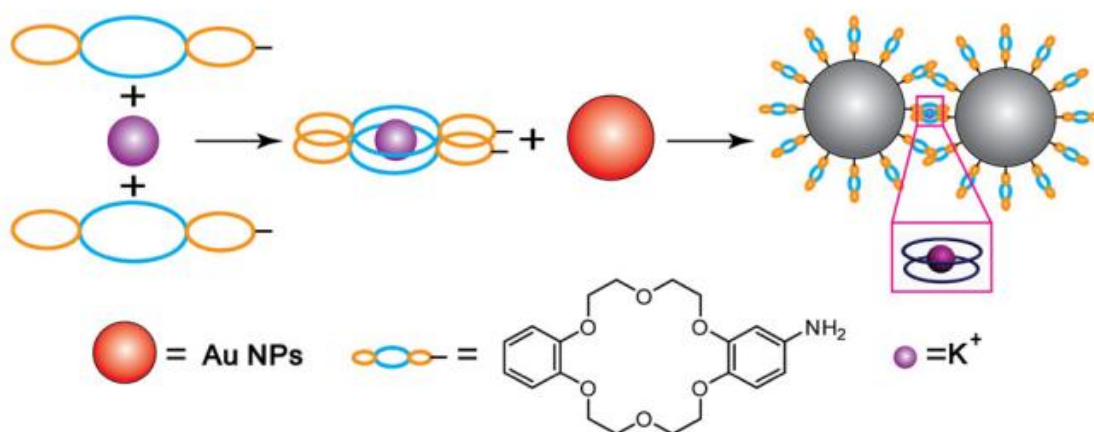


FIGURE III- 1 Mécanisme de la méthode de détection colorimétrique pour K^+ basée sur ABC et NPs modifiées[79]

III.3. POINTS FORTS :

- Une nouvelle stratégie de détection colorimétrique rapide de K^+ est proposée et développé.
- Le mécanisme de détection est basé sur l'agrégation des Nanoparticules d'or modifiées au 4-aminobenzo-18-crown-6 (ABC) avec formation d'une structure en sandwich.
- Cette méthode de détection est très simple sans synthèse complexe.
- Notre sonde à base de NPs présente une excellente sélectivité et anti-interférence pour une détection rapide du K^+ dans les solutions aqueuses.
- Notre sonde peut être utilisée pour une analyse quantitative rapide du K^+ dans de vrais échantillons de plasma.

III.4. OPTIMISATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Au cours de l'expérience, le pH, le temps de réaction et la concentration du modificateur dans les solutions NPs affectent le degré d'agrégation des NPs, affectant ainsi la sensibilité du système de détection colorimétrique pour K^+ . Par conséquent, afin d'améliorer les performances de K^+ système de détection, il est nécessaire d'optimiser les trois ci-dessus conditions expérimentales pour obtenir l'efficacité de détection optimale.

III.4.1 OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION EN BENZO-18-CROWN

Dans le système de détection, la concentration du modificateur ABC affecte la degré d'agrégation des NPs. Lorsque la concentration d'ABC est trop faible, elle ne suffit pas pour provoquer l'agrégation des NPs et il n'y aura pas de différence de couleur entre les l'échantillon à blanc et l'échantillon à tester. Lorsque la concentration d'ABC est trop élevée, les NPs peuvent s'aggrègent directement et ne peut pas être utilisé pour identifier K^+ . Que lorsque la concentration d'ABC est de $45\mu\text{M}$, la différence de couleur entre le blanc et l'échantillon de comparaison est le plus évident au même pH et au même K^+ concentration.

III.4.2. OPTIMISATION DU pH

Les propriétés acides et alcalines du système de détection affectent également la détection effet de K^+ . Au cours de l'expérience, la valeur du pH de la solution NPs a été d'abord ajustée dans la plage de (5 à 8,5). Alors, une certaine quantité de K^+ et solutions ABC ont été ajoutés dans des solutions NPs avec différentes valeurs de pH, respectivement et le temps de réaction a duré 20 minutes à température ambiante. Lorsque le pH est trop élevé et trop bas, le système de détection est instable et les échantillons blancs s'agrègent. Lorsque le pH est de (7), la différence de couleur entre l'échantillon et le blanc correspondant est le plus grand et le blanc l'échantillon est stable sans agrégation. Ainsi, un pH de (7) est choisi comme pH optimal pour la détection de K^+ . Après mesure, la valeur du pH de la solution de NPs préparée est autour de (7), de sorte que l'expérience élimine le besoin d'ajuster le pH des NPs solution et la méthode de détection est très simple.

III.4.3. OPTIMISATION DU TEMPS DE CONTACT

Méthode est non seulement simple et pratique à utiliser, mais a également une excellente sélectivité. Il ne faut que 20 minutes pour réaliser une inspection sur place.

III.5. TEST DE SELECTIVITE

Afin d'évaluer la sélectivité du système de détection, la réponse du capteur à K^+ a été comparé à 17 autres ions, comme NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Pb_2^+ , Al_3^+ , Ba_2^+ , Na^+ , Mg_2^+ , Fe_3^+ , Zn_2^+ , Ca_2^+ , Mn_2^+ , Ni_2^+ , Li^+ , Cu_2^+ , Co_2^+ sous la conditions expérimentales optimales.

La photo colorimétrique a été montrée sur la Figure III-2a, par rapport au blanc et aux autres ions, seul k^+ changé la couleur des NPs solution du rouge vin au gris en raison de l'agrégation des NPs.

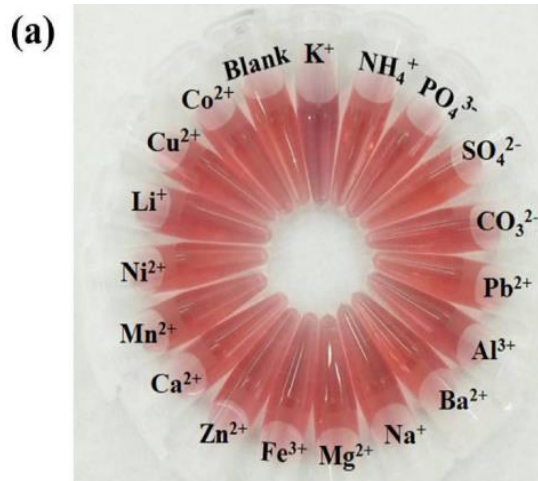
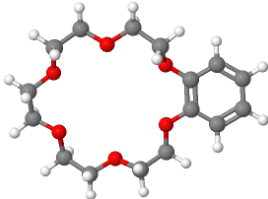
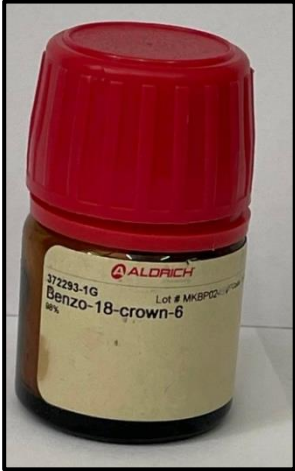
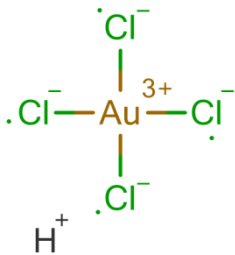



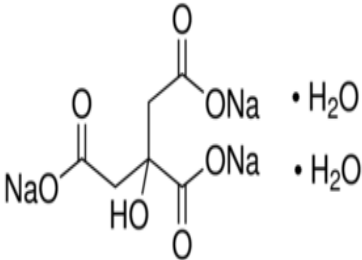
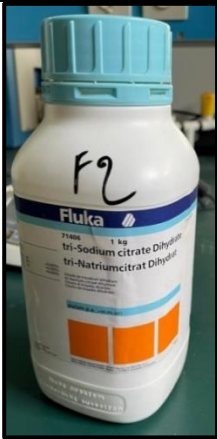
FIGURE III- 2 détections potassium

III.6. PARTIE EXPERIMENTALES

III.6.1. REACTIFS EXPERIMENTAUX

LES NOMS DES REACTIFS	LES PROPRIETES	LES FIGURE
<p>CHLORURE DE POTASSIUM</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Poudre blanche - Masse molaire : 74,5513 g/mol - Masse volumique : 1,98 g/cm³ - Point de fusion : 770 °C - Solubilité : Eau 	

LES NOMS DES REACTIFS	LES PROPRIETES	LES FIGURE
<p>BENZO-18-CROWN</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Masse moléculaire($C_{16}H_{24}O_6$) :$M=312.36g/mol$ - Ces molécules possède une très bonne sélectivité vis-à-vis pour les ions métallique - Le crown est une ionophore sélective pour les ions du potassium <div style="text-align: center;">  </div>	
<p>NANOPARTICULE D'OR NPS</p>	<p>MASSE MOLAIRE ($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$) : $M=393.83g/mol$</p> <div style="text-align: center;">  </div>	

CITRATE DE SODIUM	<p>La masse molaire ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : $M = 294.1 \text{ g/mol}$</p> 	
-------------------	--	---

NOTE : Tous les récipients en verre ont été nettoyés à l'aide d'eau régale ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$ (V/V))

✚ MATERIAUX

Les données de spectroscopie d'absorption ont été obtenues sur un ultraviolet et visible spectrophotomètre. Les concentrations de K^+ dans l'échantillon réel de sang ont été mesurées par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

- Agitateurs magnétiques SCIOLOGEX MS7-H550-PRO ;
- pH-mètre InoLab_7110 ;
- Balance analytique ;
- Spectrophotomètre Visible UNICO S1100RS ;
- Etuve mommert_UN30 ;

III.6.2 PREPARATION DE SOLUTION(REACTIFS) :

✚ PREPARATION DE NANOPARTICULES D'OR STABILISEES A L'AIDE CITRATE

NPs a été préparé par la méthode de réduction du citrate de sodium, comme suit : en préparée ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 5 mM :

- de masse molaire ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) est égale 393.83g/mol alors la masse qui utilisée

- $m = C \cdot V \cdot M = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 10^{-3} \cdot 393.83 = 0.0492 \text{g}$ et ensuite mélange avec 25 ml de l'eau distillée
- et après Nous prenons une quantité 5 ml de $(\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ 5 mM ont été ajoutés dans 91 mL d'eau déminéralisée,
- puis chauffés au point d'ébullition sous agitation.

PREPARATION DE CITRATE DE SODIUM (1 %W) EN POIDS :

La masse molaire de citrate de sodium est égale 294.1g/mol dans la pureté 99% alors la masse utilisée en trouve comme suivante : $m = (294.1 \cdot 1\%) / 99\% = 2.97 \text{g}$ dilue jusqu'à 25 ml de l'eau distillée dans une fiole jaugée et mélangée pendant quelque minute.

Ensuite, on prend 4 ml de solution de citrate de sodium à 1 % w en poids ont été rapidement ajouté dans la solution de NPs et avec un chauffage et une agitation continus. La couleur de la solution est passée du gris clair au rose vin. Arrêter le chauffage après 15 minutes, la dispersion de nanoparticules a été refroidie à température ambiante et conservée au réfrigérateur à 4 °C pendant usage ultérieur. La taille des NPs Au était d'environ 18 nm.

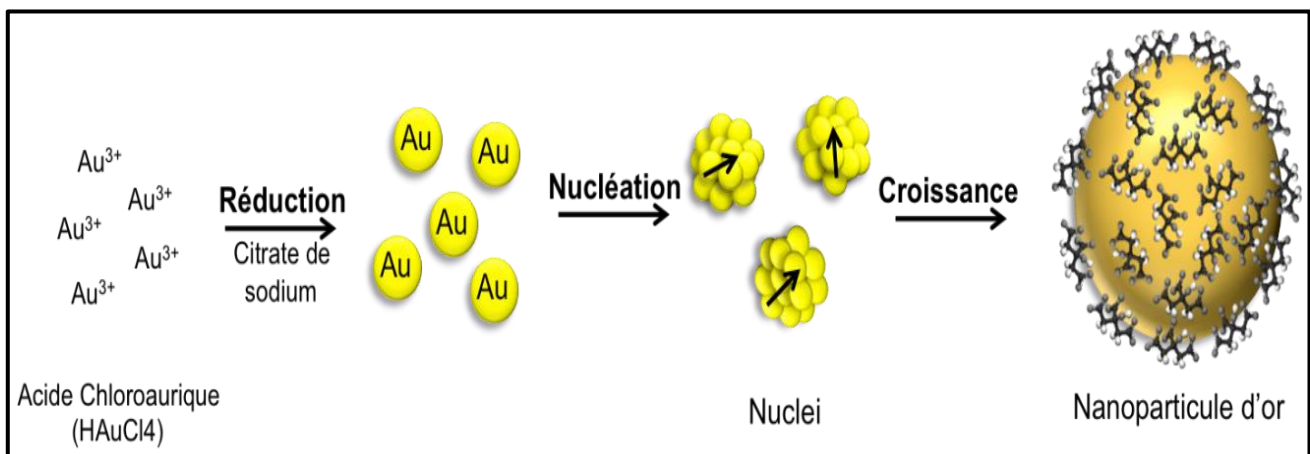


FIGURE III- 3 Synthèse des nanoparticules D'or Sphériques [79]

PREPARATION DE NITROBENZENE

Nitrobenzène de 45uM a volume de 100ml de l'eau distillé a de masse molaire

$M=312.36\text{g/mol}$

Alors :

- on calcule la masse de nitrobenzène $m=c*v*M=45*10^{-3}*1*10^{-3}*312.36=0.01456\text{g}$
- on ajoute cette masse (0.01456g) dans une fiole jaugée et dilue et remplit jusqu'à 1 ml de PBs (ph=7)

Pour une concentration de nitrobenzène 45mM on trouve le volume comme suite :


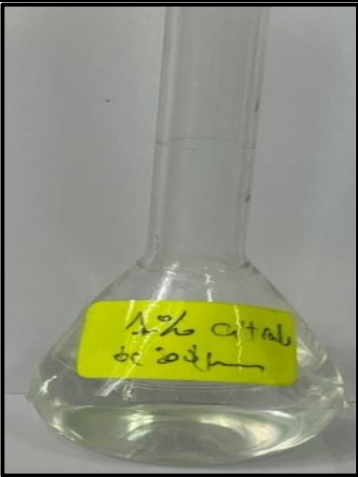
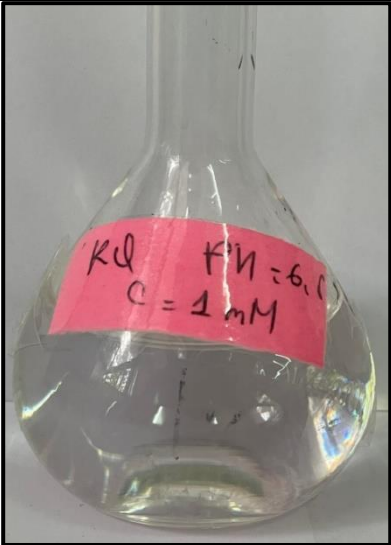
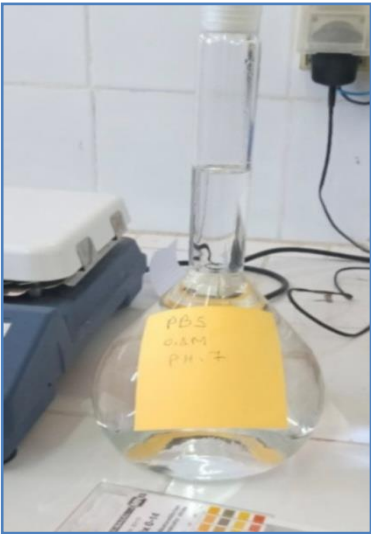
- $C_1V_1=C_2V_T$
- $V_1=(45*10^{-3}*100)/45$
- $V_1=0.1$ de C_1 on dilue et remplit jusqu'à 100ml de PBs (ph=7)

PREPARATION DE POTASSIUM

- on calcule la masse de potassium à partir de : $m=C*V*M$
- $m=0.01*50*10^{-3}*74.55=0.0372\text{g}$ on dilue et remplit jusqu'à 50 ml de Bps (ph=7)

PREPARATION LA SOLUTION TAMPON :

Pour préparer une solution tampon de BPs(0.1M) à pH=7, deux solutions ont été mélangées Sodium phosphate di-basic Na_2HPO_4 ($M=177.99\text{g/mol}$ et $m=17.79\text{g}$) et Phosphate de sodium monobasique (NaH_2PO_4 , $M=119,97\text{g/mol}$ $m=11.97\text{g}$). Et dilue jusqu'à 1L de l'eau distille et mélanges jusqu'à dissolution.

Préparation De Nps	Préparation De Citrate De Sodium 1%W
	
Préparation De Potassium	Préparation La Solution Tampon
	

III.7. PERFORMANCE DU CAPTEUR OPTIQUE

Au cours de l'expérience, afin d'obtenir les meilleurs résultats expérimentaux, les ions potassium sont d'abord autorisés à réagir avec ABC pendant 3 minutes, puis ajoutés à la solution NPs et secoués jusqu'à uniformité. Le temps de réaction dure 20 minutes à température ambiante. La couleur de la solution est passée du rouge vin au gris et SPR des spectres d'absorption ont été obtenus.

MECANISME DE DETECTIONS COLORIMETRIQUES POUR POTASSIUM BASE SUR NANOPARTICULE ET BENZO-18CROWN :

➤ PREMIERE EXPERIENCE

Nous avons utilisé des faibles concentrations, dans chaque tube on ajoute 200 µl de Benzo-18-Crown avec 200 µl de nanoparticule et 0.1ml de potassium et Nous continuons jusqu'à 1000µl de PBS après 20 minute les couleurs dès cette tube change

- $C_1(kcl)=1000\mu M$
- $V_T=1000\mu l$
- $C_2=$ variable avec les concentrations trouvées dans le tableau μM
- $C_1 * V_1 = C_2 * V_T$
- $V_1[kcl]=[C_2]*1000/1000$

TABLEAU III - 4 Calcule de première expérience

[c]µM	10	20	40	60	80	100	120	140	160	200	300
Vkcl µl	10	20	40	60	80	100	120	140	160	200	300
V nano µl	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
V benz µl	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
V BPs µl	590	580	560	540	520	500	480	460	440	400	300

➤ DEUXIEME EXPERIENCE :

Dans la deuxième expérience, nous avons utilisé des concentrations élevées et répété les mêmes étapes que les calculs du tableau suivant :

- Volume de Benzo-18-Crown double a volume de potassium dilue
- Volume de tube 1.5µL alors
- Volume de nanoparticule $V_{NPs} = 1.5 - V_{k^+} - V_{benzo}$
- à cette relation, nous extrayons les volumes de solutions nécessaires $C_1V_1=C_2V_T$
- C_1 (1M) et C_2 il change en fonction des valeurs du tableau.
- $V_1=300*10^{-3}*1.5/1=450\mu\text{L}$ de k^+

TABLEAU III - 5 Différents concentrations des potassium

C_2 µM	10	20	40	60	80	100	120	140	160	200	300
V_{k^+} mL	0.015	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15	0.18	0.21	0.24	0.3	0.45
V_{k^+} µL	15	30	60	90	120	150	180	210	240	300	450
V_{benzo} mL	0.03	0.06	0.12	0.18	0.24	0.30	0.36	0.42	0.48	0.6	0.9
V nano ml	1.455	1.41	1.32	1.23	1.14	1.05	0.96	0.87	0.81	0.6	0.15

III.8. DETECTION DE POTASSIUM DANS LE SANG (TESTE REEL)

Dans les échantillons de sang humain Tout d'abord, nous avons obtenu des échantillons de sang frais grâce à une volontaire. Les échantillons ont été centrifugés pendant 5 min à 5000 tr/min. Après centrifugation, le surnageant a été filtré à l'aide pipette. Des solutions standard de k^+ ont ensuite été ajoutées aux échantillons de plasma réels ci-dessus :

Afin d'étudier la propriété d'application pratique du système de détection colorimétrique K^+ , il a été utilisé pour détecter K^+ dans le sang humain.


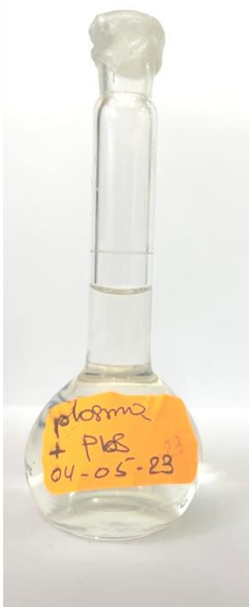
Après centrifugation de l'échantillon de sang et extraction du plasma, nous réalisons le protocole expérimental suivant :

Après avoir extrait le plasma, nous l'étendons, 1 ml de plasma dilué jusqu'à 24 ml de bps

❖ **PREPARATION TESTE REEL**

- En mélange 250 µl de plasma avec (500µl de Benzo-18-Crown+750µl NPs)
- $C_1V_1=C_2V_T$ ($C_1=3.97$ mmol/l de plasma Valeur mesurée dans le laboratoire de l'hôpital)
- $V_1=(80*10^{-3}*25)/3.97$
- $V_1=0.5$ ml on prend de (0.25ml plasma +0.500ml benzo+0.750ml nps)
- 0.5ml de plasma +25ml BPs

tableau

Enchantions Réel De Plasma	PREPARATION TESTE REEL
	

✚ SENSIBILITE DU SYSTEME DE DETECTION POUR POTASSIUM

Afin d'évaluer la sensibilité du système de détection, différentes concentrations de solution de K^+ ont été ajoutées dans des solutions NPs sous conditions expérimentales optimales respectivement.



FIGURE III- 4 Différentes concentrations de potassium

- Après 20 min de réaction, la couleur des solutions a été enregistrée.

On peut voir sur la figure III.15 que la couleur des solutions NPs est passée du rouge vin au gris avec l'augmentation de la concentration en k^+ de 0 à 300 μM .

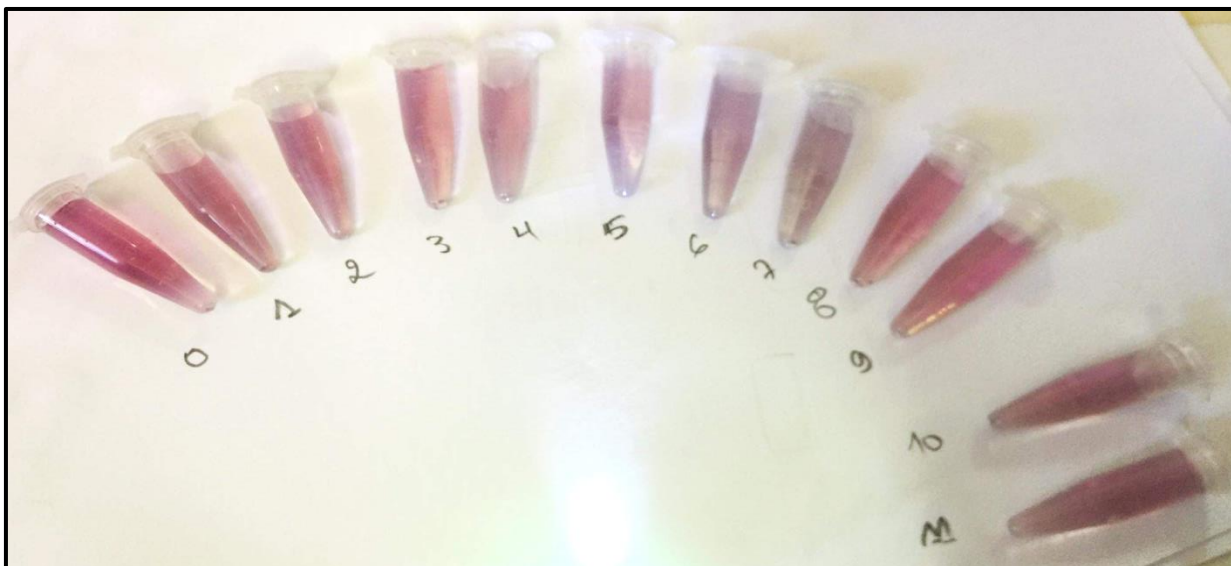


FIGURE III- 5 Solutions Nps + Abc Avec différentes concentrations de potassium

C'est très pratique pour distinguer la couleur de la solution avec une concentration en K^+ de 40 μM de celle du blanc. Cependant, lorsque la concentration de K^+ est de 20 μM , la couleur de la solution est très similaire à celle du blanc. Alors la limite de détection (LOD) du capteur colorimétrique K^+ est de 40 μM par les yeux nus.

C'est très pratique pour distinguer la couleur de la solution avec une concentration en K^+ de 40 μM de celle du blanc. Cependant, lorsque la concentration de K^+ est de 20 μM , la couleur de la solution est très similaire à celle du blanc. Alors la limite de détection (LOD) du capteur colorimétrique K^+ est de 40 μM par les yeux nus.

III.9. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Détection colorimétrique de K^+ basée sur l'agrégation des NPs modifiée avec ABC a été montrée dans le schéma 1, qui peut être vérifiée par UV-vis, Comme le montre la figure III-7, nous pouvons voir que lorsque :

- les NPs interagissent avec K^+ et ABC,
- les NPs présentent l'absorption SPR maximale pic à environ 550 nm.
- (ABC + K^+), (NPs+ABC) et (NPs+ K^+) : Il n'y a pas d'interaction entre eux, de sorte qu'il n'y a pas de changement de couleur évident pour les solutions.

Alors que dans la présence d'ABC et de K^+ puisque le diamètre d'ABC peut correspondre à le diamètre de K^+ très bien, premièrement :

- K^+ peut être bien chélate avec ABC
- Des NPs ont été ajoutés, ABC peut être modifié à la surface des NPs en raison de la formation de liaisons NPs entre les NPs et groupe amino sur ABC, qui peut induire l'agrégation des NPs .
- couleur de la solution NPs a changé de manière significative du rouge vin au gris

- on observe un pic d'absorption caractéristique est apparu vers 575 nm (figure III-7)

C'est pour disons, le mécanisme de détection colorimétrique pour K^+ est basé sur le fait que la formation d'une structure complexe en sandwich stable de 2: 1 entre ABC et K^+ ont induit l'agrégation des NPs modifiées avec ABC en raison à la taille correspondante.

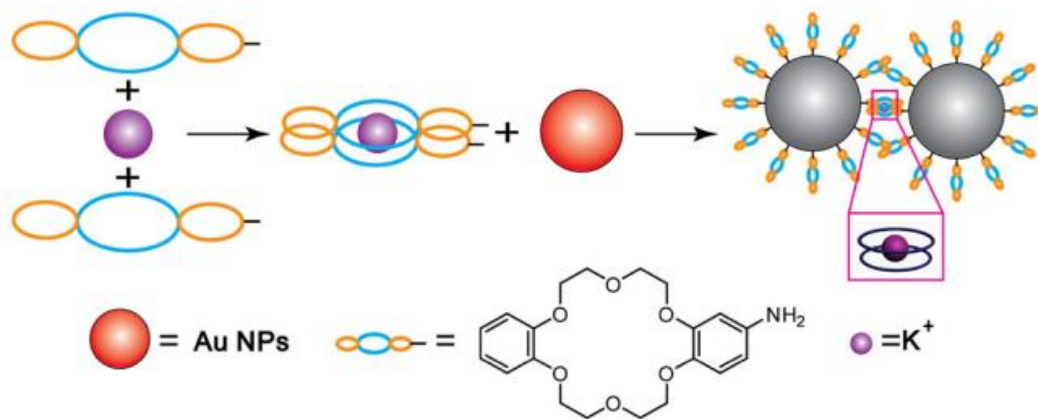


Figure III -1 Mécanisme de la méthode de détection colorimétrique pour K^+ basée sur ABC et NPs modifiées

Afin de vérifier visuellement le mécanisme de la réaction, des images TEM des NPs dans différentes conditions ont été obtenues comme indiqué sur la Figure. 2.

- **Figure (2a)** : Les NPs et citrate de sodium réduit étaient bien dispersés et la taille des particules était d'environ 23 nm.
- **Figure (2b)** : NPs modifiées avec ABC étaient également bien dispersés.
- **Figure (2c)** : montre également que l'ajout de K^+ ne peut pas changer la morphologie des NPs et les NPs ont une bonne dispersion.
- **Figure (2d)** : après ajout de k^+ en présence d'ABC, la dispersion des NPs s'est évidemment aggravée, ce qui indique que l'ajout de K^+ a induit l'agrégation des NPs

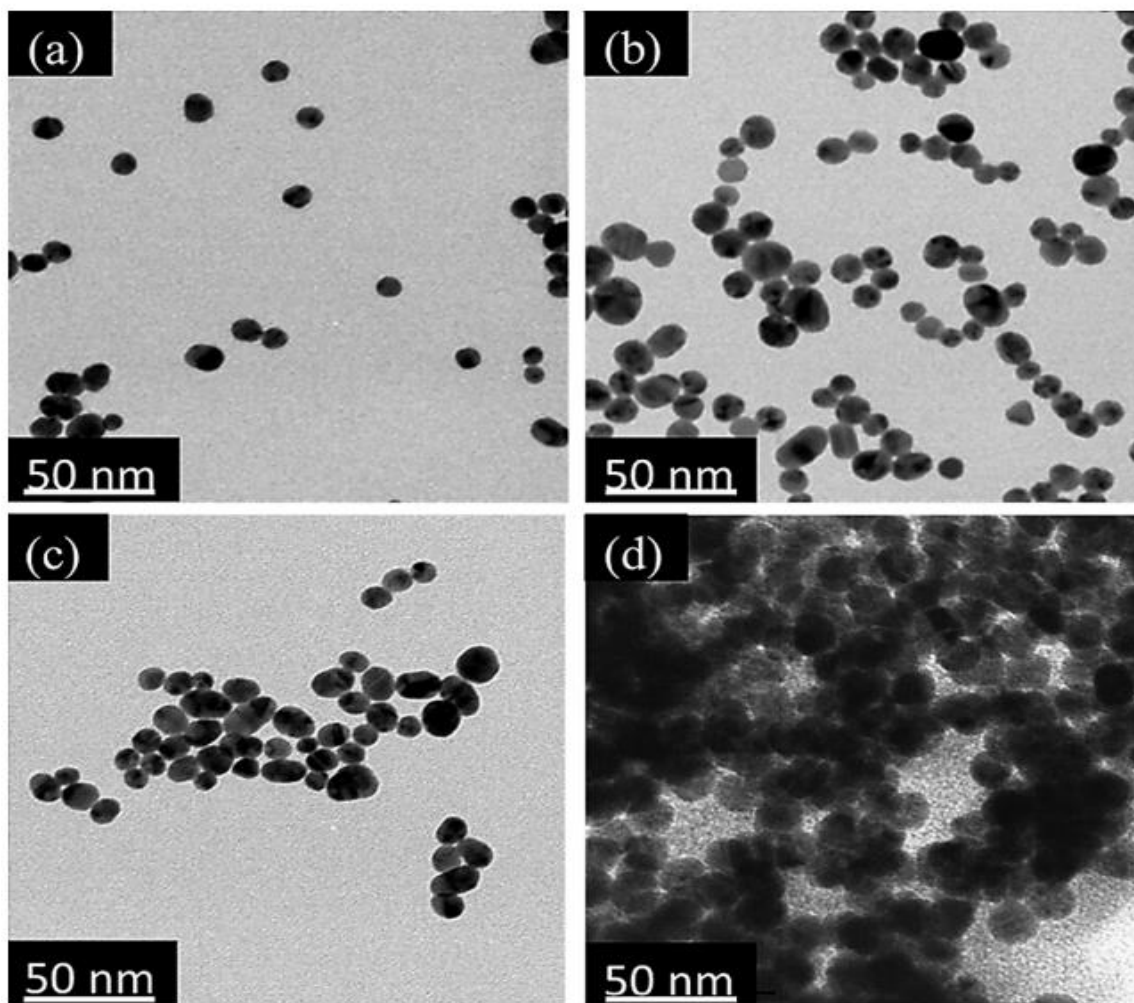


FIGURE III- 6 De Nps dans différentes conditions. (A) Nps (Témoin); (B) Nps Avec 45 Mm ABC; (C) Nps Avec K^+ ; (D) Nps Avec ABC Dans Le Présence de K^+ [79]

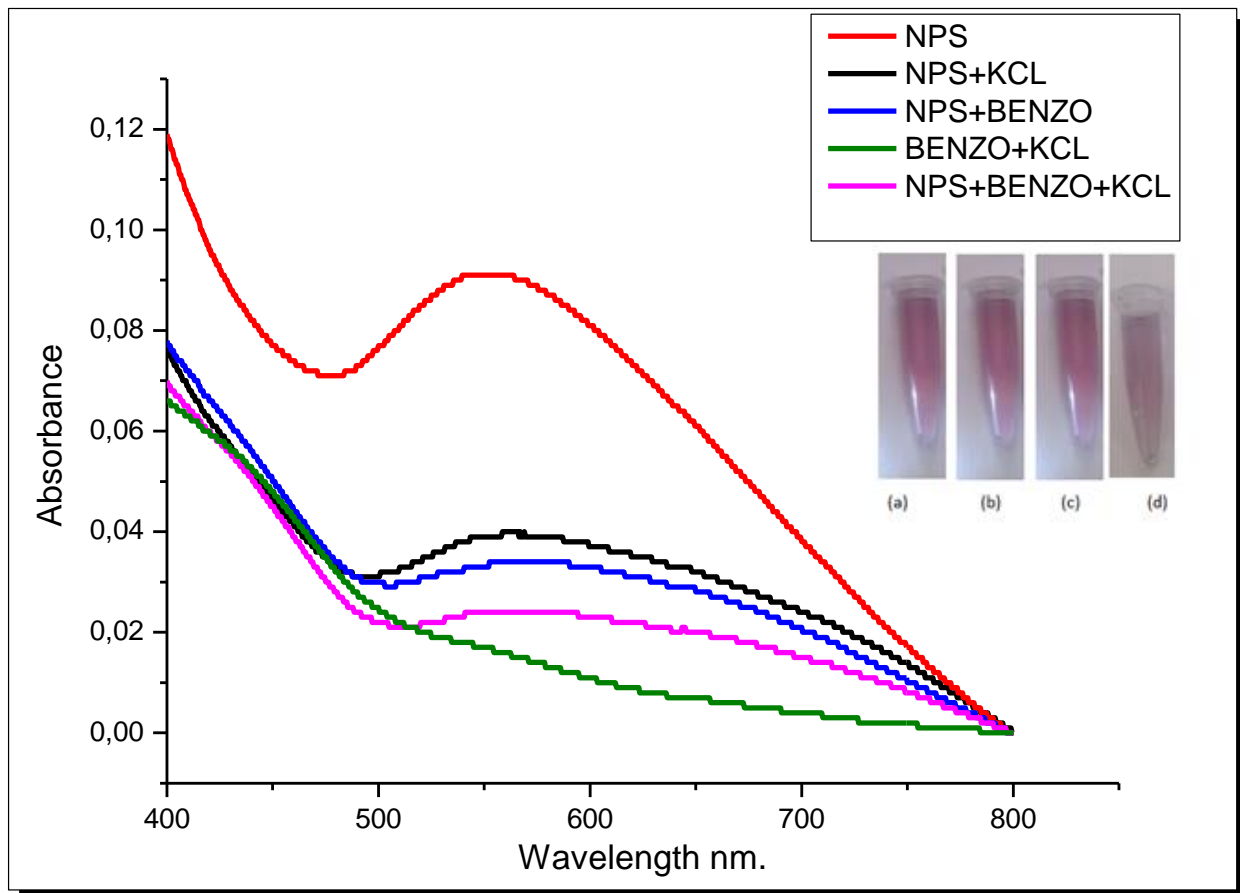


FIGURE III- 7 Spectres UV-vis des Nps dans différentes conditions. (a) Nps (témoin); (b) Nps avec k^+ ; (c) Nps avec $45 \mu\text{M}$ abc; (d) Nps avec abc dans la présence de k^+

- **Figure III-8** montre les spectres UV-vis des dispersions de NPs contenant différentes concentrations faible concentration de K^+ . Avec l'augmentation de K^+ concentration, un nouveau pic d'absorption est apparu dans l'absorption SPR spectre, ce qui était dû à l'agrégation des NPs Au modifiées ABC.

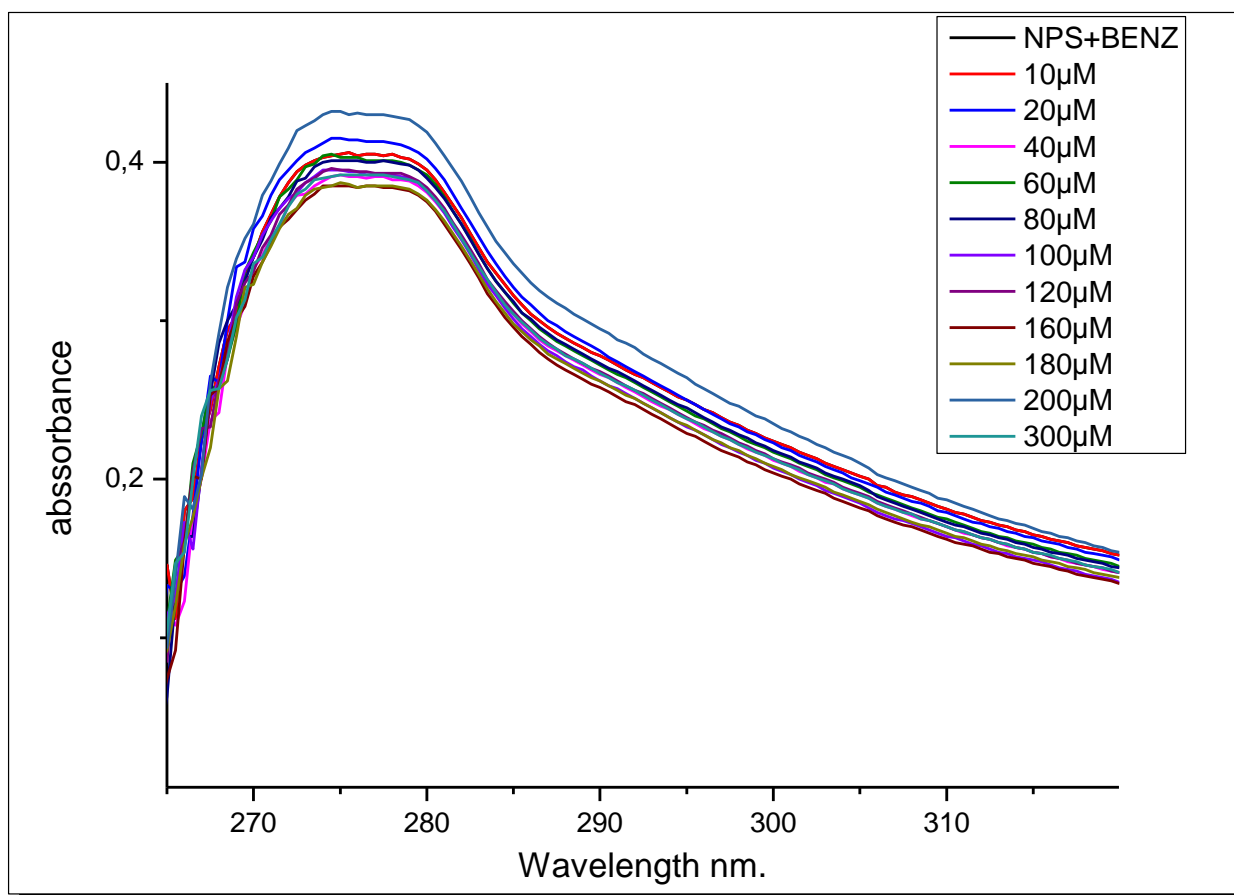


FIGURE III- 8 Spectres d'absorption UV-vis de solutions de NPs Au avec différentes concentrations de K+.

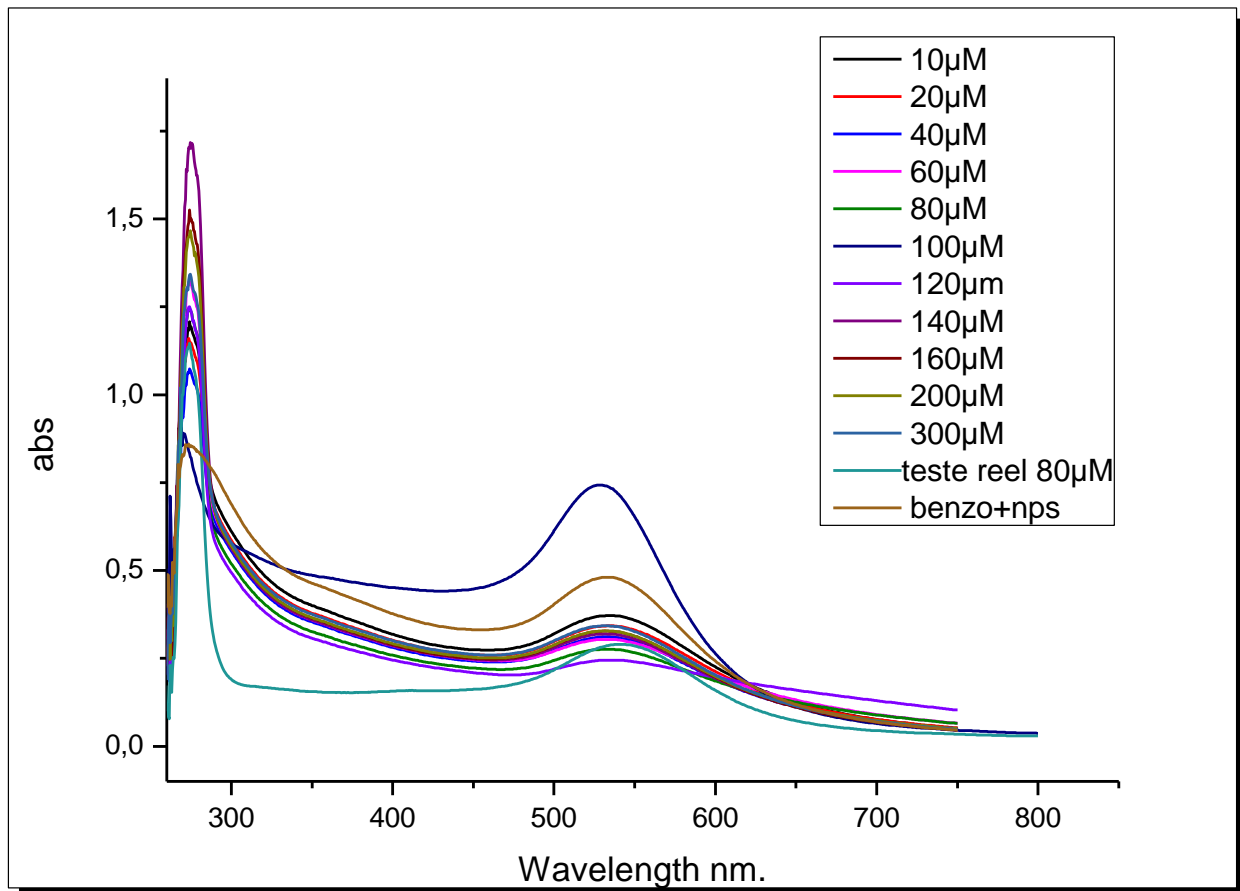


FIGURE III- 9 Spectres d'absorption UV-vis de solutions de NPs Au avec différentes concentrations de K^+

- **FIGURE III- 9 - 10** montre les spectres UV-vis de dispersions de NPs contenant des concentrations élevée de K^+ . Avec l'augmentation de la concentration en K^+ , un nouveau pic d'absorption est apparu dans le spectre d'absorption SPR, dû à l'agrégation des NPs modifiées ABC. Montre le tracé de A_{450}/A_{650} en fonction de la concentration de K^+ dans la plage de 0–300 μM (A_{450} et A_{650} représentent l'intensité d'absorption UV-vis des solutions de capteur avec ajout de K^+ a 450 et 650 nm, respectivement).

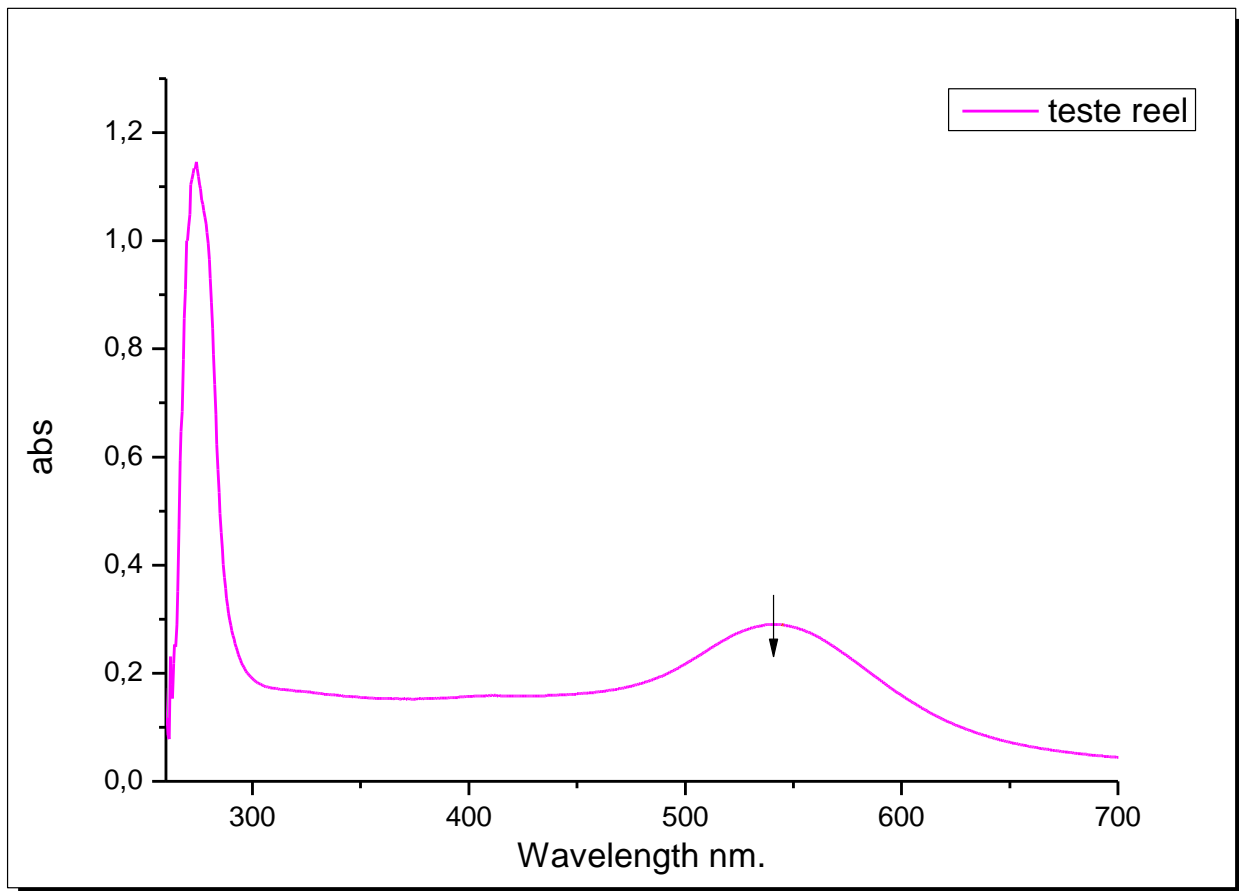


FIGURE III- 10 Spectres d'absorption UV–vis de solutions de NPs Au avec différentes concentrations de potassium dans le sang (test réel).

- **FIGURE III-10** on trouve le résultat de concentration est égale 2.3925mmol de ce expérience alors le résultat dans l'intervalle médicale 2-4.4mmol

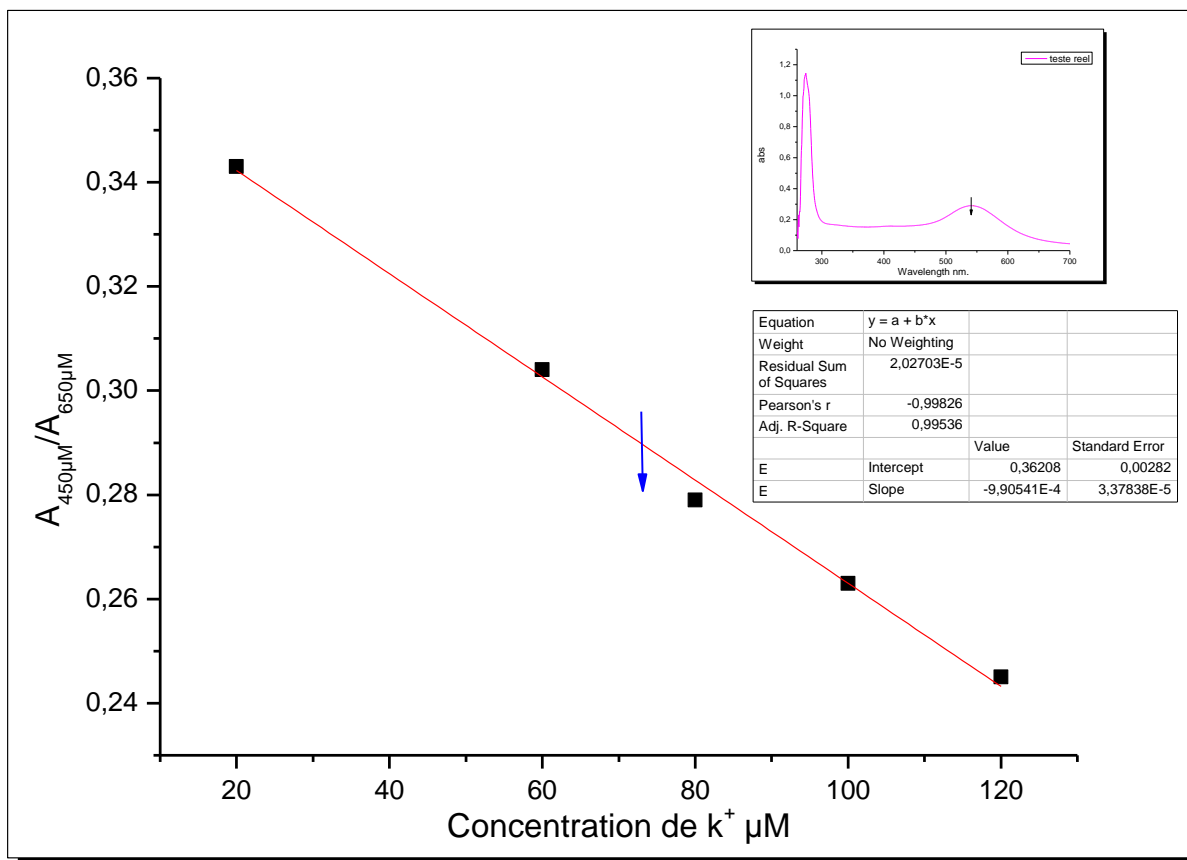


FIGURE III- 11 Tracé du taux d'absorption (A_{450nm}/A_{650nm}) en Fonction de concentration en K^+ Allant De 0 A 120 μM

- FIGURE III-12** montre également un graphique de A_{650}/A_{450} en fonction de K^+ allant de 0 à 120 μM Une bonne relation linéaire ($R^2 = 0,99536$) est obtenue entre concentrations A_{650}/A_{450} .

ON Trouve les résultats suivants :

- L'équation de cette courbe est $Y = -a+bX$ comme suite : $Abs=-a+ bC$
- A partir la courbe en écrire l'équation $Abs=-9.9054*10^{-4}C+0.369$
- Alors la concentration un échantillon réel on trouve : $C_1=0.29-0.369/-9.90545*10^{-4}$

$$C_1=79.75\mu M=0.007975mM$$

✓ **A partir de graphe figure III-12 :**

on a $C_1V_1=C_{\text{graphe}}V_T$ (C_2 DE GRAPHE $0.007975mM$ $V_T=1.5ml$ $V_1=0.25ml$)

- $C_1=0.007975*1.5/0.25$
- $C_1=0.04785$ mmol
- $C_1V_t=C_3V_3$ ($V_t=25ml$ $c_1=0.04785mmol$ $V_3=0.5ml$) ($C=3.97$ mmol labo d' analyse)
- $C_3=0.049116*25/0.5$
- $C_3=2.3925mmol$ (C_3 LABO LCIP)

$$\text{Recovery}\% = 3.97/2.3925 \text{ mmol} * 100 = 165$$

TABLEAU III - 6 comparaison de performances de capteur potassium avec littérature

Sample	Range mmol	Added mM	Calculate In real plasma sample mM	RECOVERY%	Référence
1(plasma)	4.37	5	2.3925	165	[149]
2(urine)	54±24	5	16.85	124	Mon travail

II.9.1. SENSIBILITE ET LIMITE DE DETECTION DU CAPTEUR OPTIQUE :

Sensibilité du capteur optique NPs + ABC aux ions du K^+ a été étudiée en utilisant l'appareille de spectrophotométrie UV-solution tampon à pH7. les concentrations du k^+ variées entre 10 à 300 μM . La limite de détection (LOD) du capteur optique a été 20 μM

comparée avec d'autres valeurs recueillies dans la littérature « Tableau III.3 ». La « Figure III.18 » montre que notre capteur présente une meilleure LOD, par rapport à celles rapportées dans les références [64], d'environ $450\mu\text{M}$ à $650\mu\text{M}$ avec et un facteur de corrélation $R^2=0,9953$.

Tableau III- 1 Comparaison de performances de capteur potassium Avec Littérature

Capteur	Méthode d'analyse	Limite de détection LOD	Linéarité	Référence
NPs+ABC	UV-visible	$40\mu\text{M}$	$0-300\mu\text{M}$	[149]
NPs+ABC	UV-visible	$20\mu\text{M}$	$10-120\mu\text{M}$	Mon travail

Conclusion

En conclusion, nous avons proposé un système de détection colorimétrique simple, sensible et rapide du K^+ basé sur l'agrégation de nanoparticules d'or modifiées avec de l'éther couronne. Cette méthode illustre une approche linéaire relation entre $A_{650\text{nm}}/A_{450\text{nm}}$ et la concentration de k^+ dans la gamme de 0 à $120\mu\text{M}$.

Limite de détection est de $40\mu\text{M}$ à l'œil nu et Spectroscopie UV-vis $5,24\mu\text{M}$. Le système de détection a une bonne sélectivité et capacité anti-interférence pour K^+ .

De plus, ce système de détection peut être utilisé pour la mesure de k^+ dans des échantillons biologiques complexes.

CHAPITRE.IV ÉLABORATION D'UN CAPTEUR ELECTROCHIMIQUE À BASE DE NANOPARTICULE D'OR POUR LA DETECTION DE POTASSIUM

IV.1. INTRODUCTION

L'électrochimie est une discipline dont on peut dire, schématiquement, qu'elle étudie la relation entre transformations chimiques et passage de courant électrique. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), réalisation de réactions chimiques à partir d'énergie électrique (électrolyses), détection et dosage d'espèces chimiques (électrochimie analytique), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnels (électrochimie organique, corrosion), réalisation de dispositifs (batteries, capteurs), etc. Dans ce chapitre nous décrirons la nature les électrodes et la cellule, utilisés et Nous présenterons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées qui sont: la voltampérométrie cyclique (VC), et la voltampérométrie différentielle à onde carrée (SWV).

IV.2.PROCEDURE EXPERIMENTAL

IV.2.1.MATERIEL ELECTROCHIMIQUE

IV.2.1.1. CELLULE ELECTROCHIMIQUE

Cellule électrochimique est constituée d'un montage classique à trois électrodes, la conception de la géométrie de la cellule a été optimisée pour pouvoir travailler avec des petits volumes.

- Une électrode de travail : sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.

- Une électrode de référence : dont le potentiel est constant et connu ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail.
- Une électrode auxiliaire : appelée aussi contre-électrode qui permet de boucler le circuit électrique dans la cellule électrochimique.

Nous avons procédé par l'utilisation d'Un système à trois électrodes

❖ ELECTRODE DE REFERENCE

C'est une électrode dont le potentiel est remarquablement stable même lorsqu'elle débite de faibles courants. Comme son nom l'indique, elle sert de référence au potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel exact entre cette électrode et l'électrode de travail, et ainsi de faire varier de façon exacte et connue le potentiel appliqué à l'électrode de travail.

❖ CONTRE ELECTRODE OU ELECTRODE AUXILIAIRE

L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail : lors de l'électrolyse, il ne doit pas avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites. En analyse, ce montage à trois électrodes est proposé pour minimiser les effets de la chute ohmique, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes. Cette électrode assure le passage du courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail. C'est un fil de platine de 1mm de diamètre, permettant au courant de traverser la cellule.



❖ ELECTRODE DE TRAVAIL

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période.

L'électrode de travail utilisée pour l'analyse peut alors être choisie notamment en fonction du potentiel d'oxydation ou de réduction d'une espèce particulière que l'on souhaite analyser de carbone vitreux.

❖ CARBONE VITREUX:

Complètement composé de carbones sp^2 , le carbone vitreux est un matériau nongraphitique dont la structure serait apparentée à des fullerènes. Résistant à de très hautes températures (jusqu'à $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) et inerte chimiquement, il est très utilisé en électrochimie pour la détection de très nombreuses cibles avec ou sans médiateurs à sa surface.

Les cellules électrochimiques	
Cellules électrochimique	
L'électrode de référence	

**Contre électrode ou électrode
auxiliaire**



Electrode De Carbone Vitreux



IV-3 PREPARATION DE L'ELECTRODE DE CARBONE VITREUX

- 1- De Nettoyage L'électrode de carbone vitreux est nettoyée en utilisant le mélange "piranha". Cette solution est composée d'un mélange de 2/3 d'acide sulfurique concentré (96%), H₂SO enlever la couche enceint, et de 1/3 d'eau oxygénée, H₂O₂. L'échantillon est laissé 1 minute dans la solution. L'échantillon est ensuite récupéré et abondamment rincé avec de l'eau distillé et l'électrode a été laissée en acétone pour 5 minutes.
- 2- Nettoyage électrochimique des électrodes Pour obtenir un état de surface reproductible en préalable les électrodes ont été prétraitées par des cycles voltamétriques à : -1 ; +1V, concentration de NaOH : 0,5M, nombre des cycles : 20cycles, avec un voltamètre cyclique, scan rate de 50mVpar seconde.

The screenshot displays the configuration for a cyclic voltammetry (CV) scan. The interface includes several sections for parameter setting:

- Turn to OCV between techniques:** Checked.
- Set E_{we} to E_i :** 0,000 V vs. Eoc.
- Scan E_{we} with dE/dt :** 50 mV/s.
- to vertex potential E_1 :** 1,000 V vs. Ref.
- Reverse scan to vertex E_2 :** -1,000 V vs. Ref.
- Repeat n_c :** 20 time(s).
- Measure $\langle I \rangle$ over the last:** 50 % of the step duration.
- Record $\langle I \rangle$ averaged over N :** 10 voltage steps.
- E Range:** -2,5 V; 2,5 V. Resolution = 100 μ V.
- I Range:** Auto.
- Bandwidth:** 7 - fast.
- End scan to E_f :** 0,000 V vs. Eoc. Checked.

FIGURE IV - 1 Technique cyclic voltammetry CV paramètre de nettoyage électrochimique

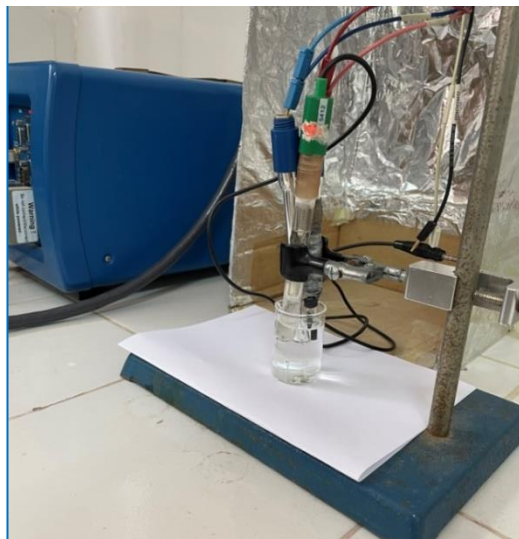


FIGURE IV - 2 Montage nettoyage d'électrode Cv à l'aide d'hydroxyde de sodium

❖ PREPARATION DE SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM

Pour préparer une solution NAOH (0.5M) ont été mélangées 2g de NaOH dans 100ml de l'eau distille et mélangé jusqu'à dissolution.

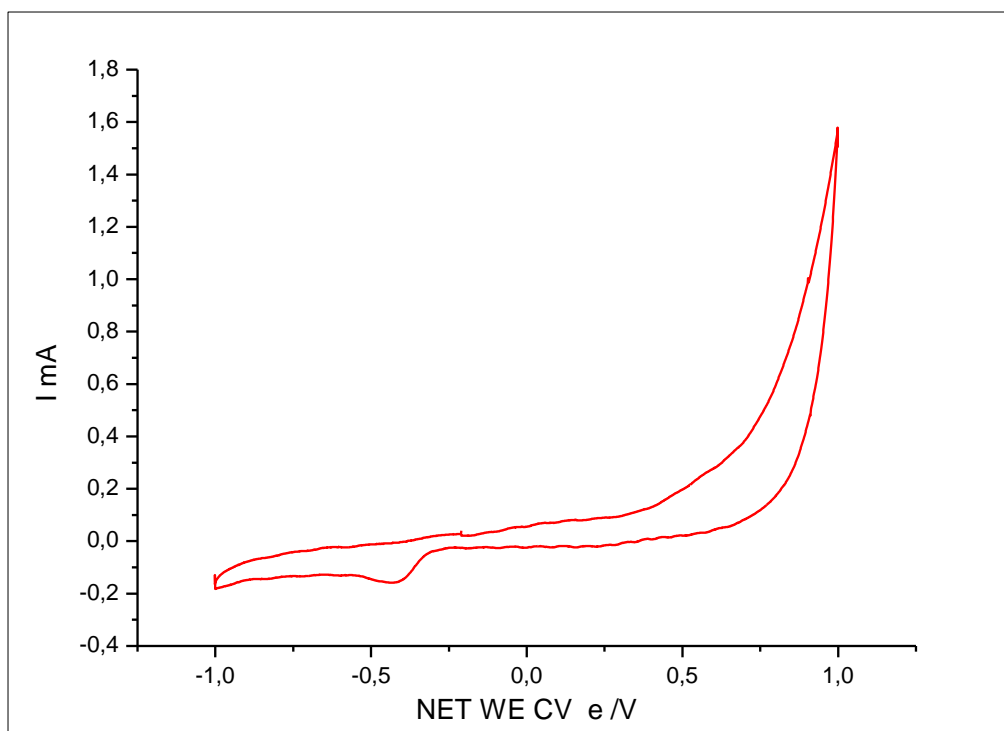


FIGURE IV - 3 Nettoyage électrochimique des électrodes à l'aide de NAOH

❖ Caractérisation des électrodes après nettoyage, électrolyte est le ferrocyanate (0.5M) avec les paramètres suivants : -0,1 ; +0,1V 50mVpar seconde 5 cycles.

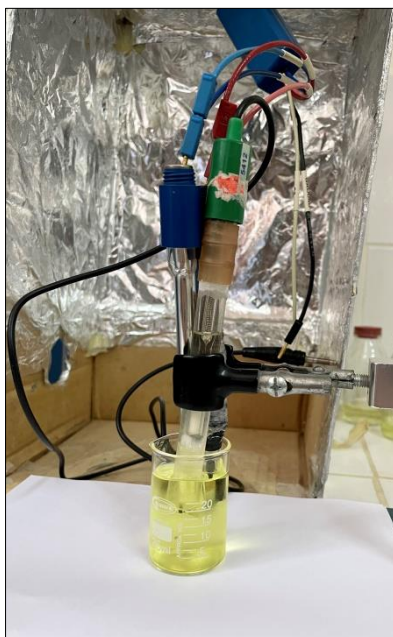


FIGURE IV - 4 Nettoyage d'électrolyte à l'aide de Ferrocyanate.

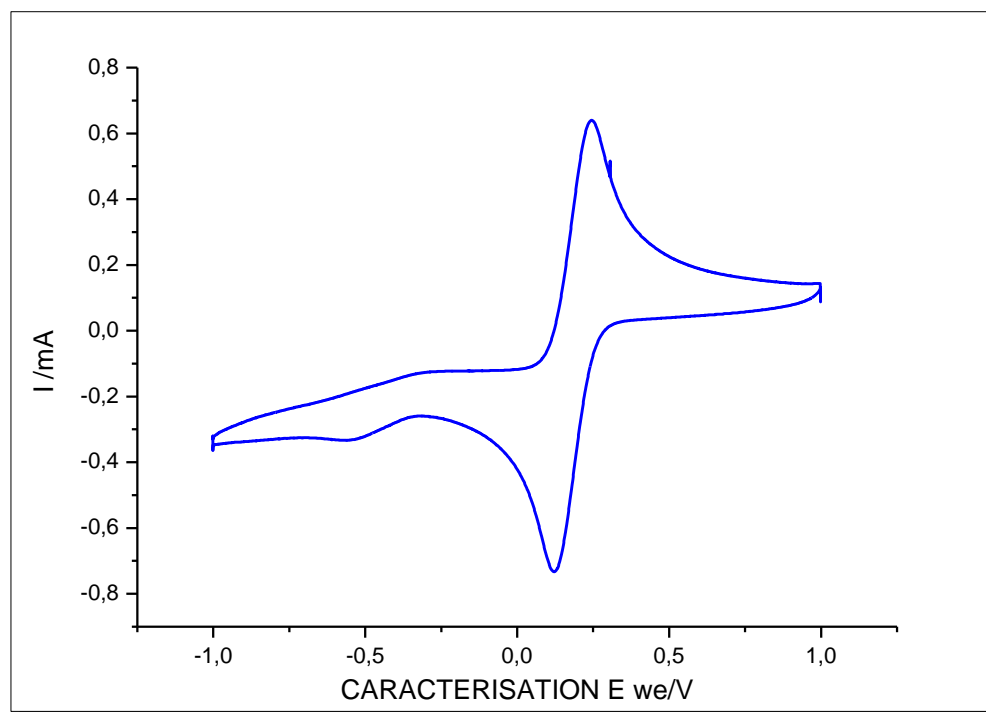


FIGURE IV - 5 Caractérisation de nettoyage d'électrolyte à l'aide de Ferrocyanate

III.4 MODIFICATION DE L'ELECTRODE CV PAR NANOPARTICULE NPS

III.4.1 DEPOT ELECTROCHIMIQUE

Déposition électrochimique des nanoparticules d'or : (0,2M de Na₂SO₄ et les 1 mM de H₂AuCl₄) dans un volume de 25ml, la technique utilisée est la chronoamperométrie avec les paramètres : 300s, 0,2 V, Erange:- 2,5+2,5 et puis laissez-le sécher à l'air libre Puis on l'incline et immergée dans une solution de Benzo-18-Crown (ABC) pendant 24 heures.

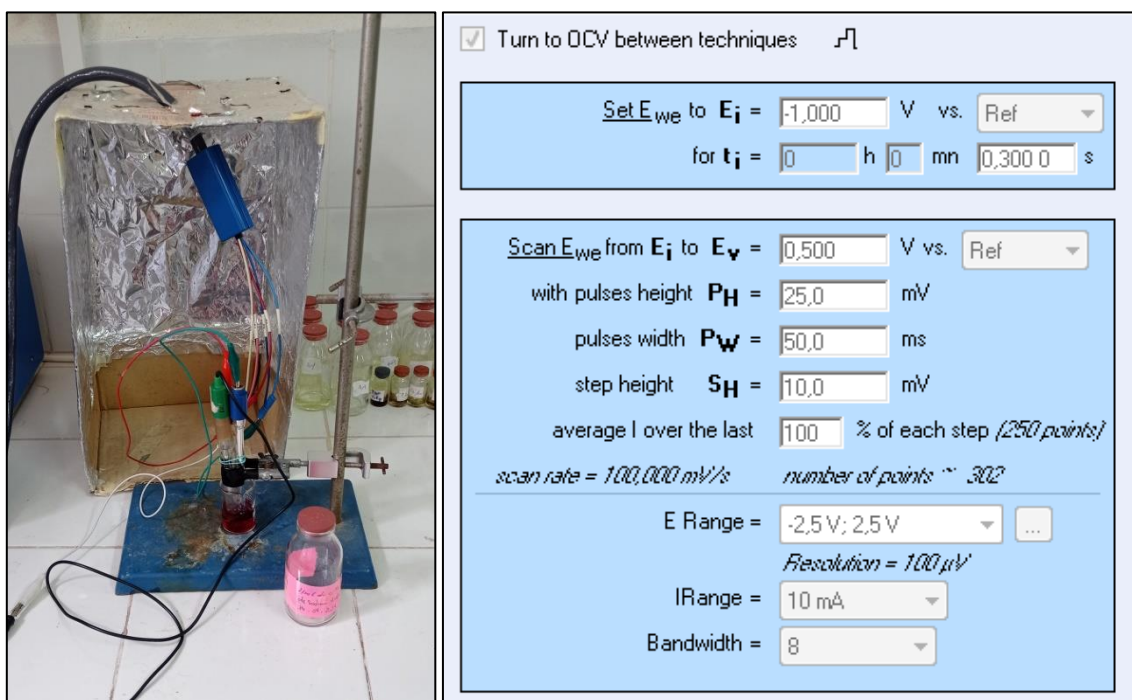


FIGURE IV - 6 Montage de dépôt électrochimique



FIGURE IV - 7 Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode de carbone vitreux

IV.5.METHODES ET MATERIELS

❖ PREPARATION DES SOLUTIONS DILUEES ET COURBES D'ETALONNAGES

A partir de solution mère déjà préparées j'ai pris les volumes suivants en ml (40, 80, 100, 120).et chaque 3 minute injecté la concentration par ordre dans une bicher de 25 ml de PBs et mélange à l'aide agitateur magnétique. Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, j'ai utilisé l'équation de dilution suivante :

$C_1V_1=C_2V_2$ Tel que :

C_1 : Concentration de la solution mère (mg /l) ; $C_1=0.01M$

V_1 : Volume de la solution mère à prélever; calculons

C_2 : Concentration de la solution fille; $C_2=10 \cdot 10^{-6}$ M

V_2 : Volume de la solution mère fille $V_2=25$ ml

TABLEAU IV - 1 Défèrent expérience

[c]	40	80	100	120
V1mL	0.1	0.2	0.25	0.3
V1 μ L	100	200	250	300

- On réalise cette expérience dans montage expérimental potentiostatique à trois électrodes Comme le montre l'image suivante :

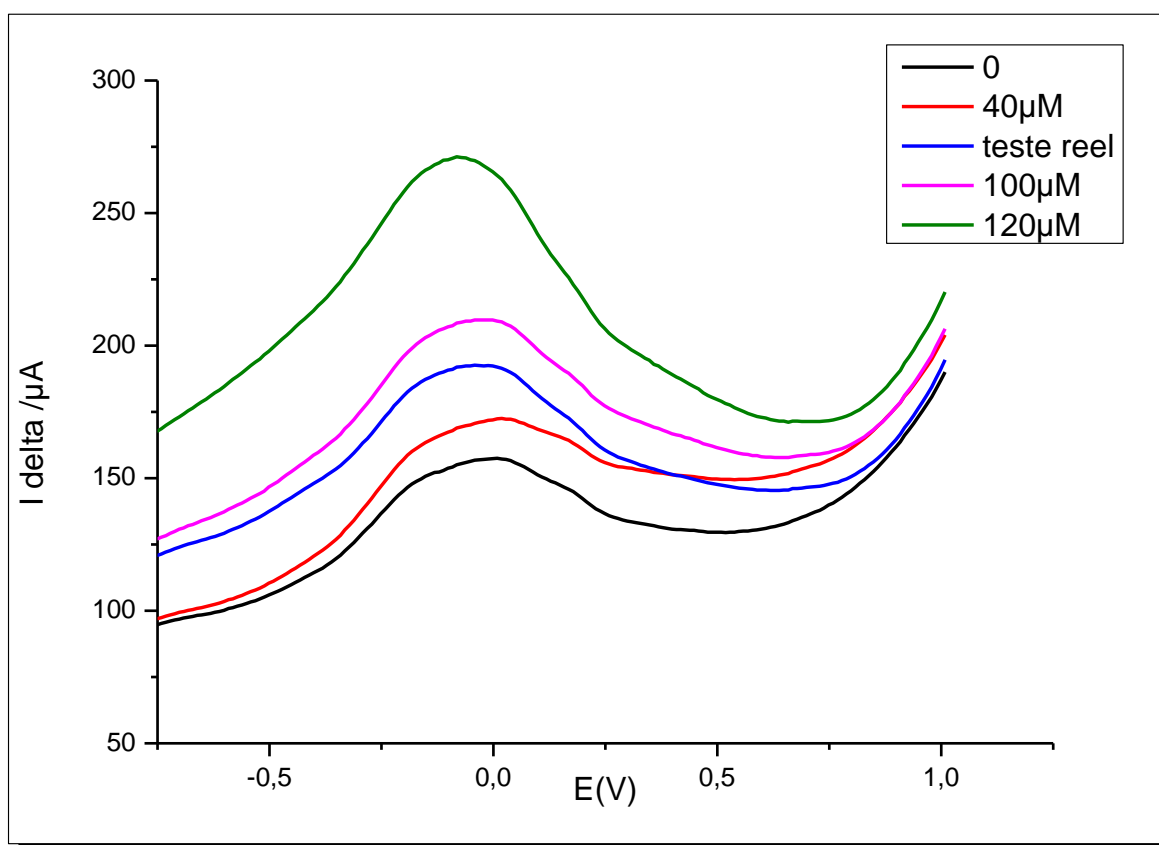


FIGURE IV - 8 Courbes de SWV de sensibilité de capteur Nps+ABC de concentration variées entre 10^{-2} A 10^{-6} mM dans un Tampon Pbs ph 7

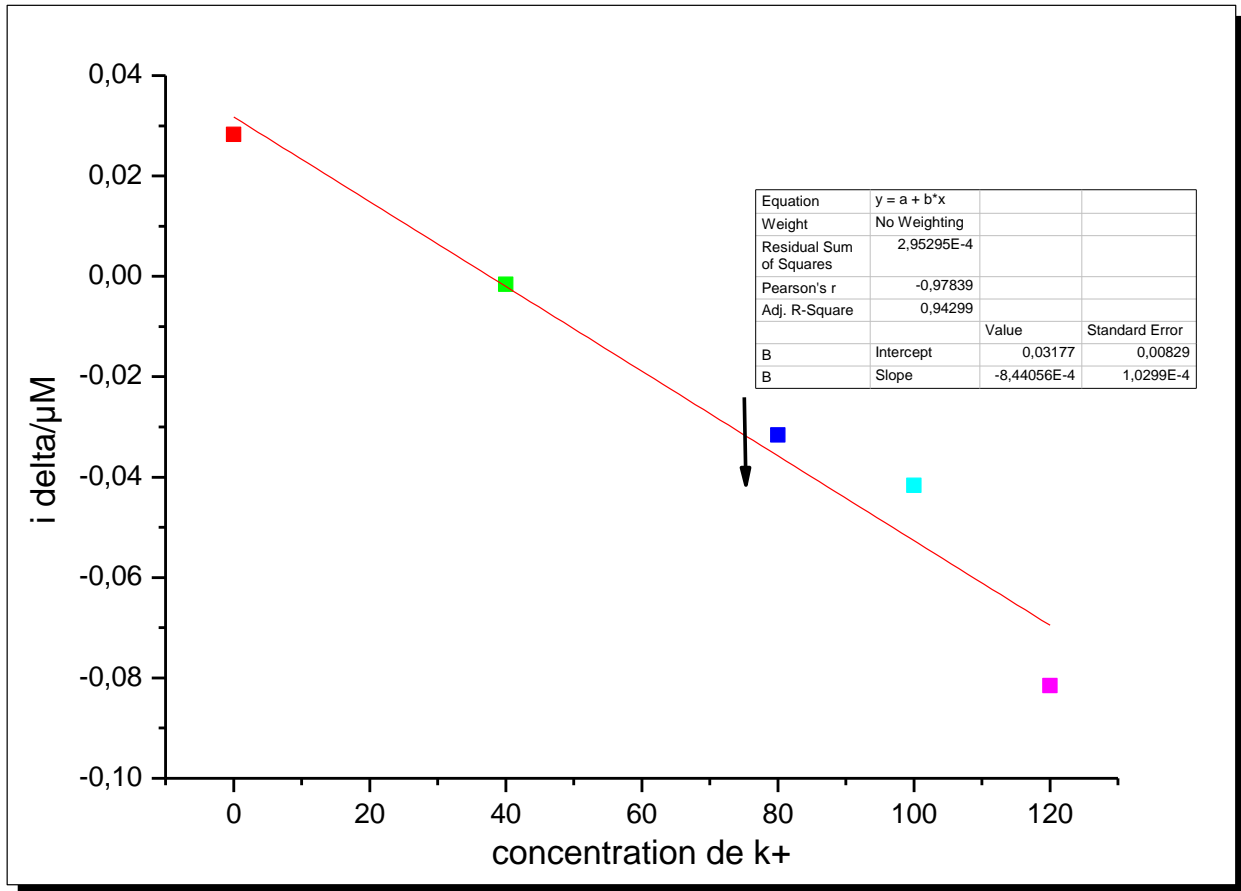


FIGURE IV - 9 Courbe d'étalonnage pour les ions K+ dans un Tampon Bps A Ph 7

NOTE : FLACHE NOIRE C'EST UN TESTE REEL DE MALADE

➤ A PARTIR DE GRAPHE

En Trouve Les Résultats Suivants :

- L'équation de cette courbe est $Y = -a+bX$ comme suite : $Abs=-a+ bC$
- A partir la courbe en écrire l'équation $Abs=-8.44056*10^{-4}C+0.3177$
- R square $R^2= 0.94299$.
- Les résultat réel dans l'intervalle

CONCLUSION

Une nouvelle électrode sélective de carbone vitreux à base de nanoparticule et ABC a été élaborée et proposée pour la détection d'ions de potassium appliquée au sang humain de La ville de kenchela a été sélectionnée pour tester le nouveau capteur sélectif aux ions de potassium. L'électrode de carbone vitreux à base de nanoparticule et ABC (NPs-CV) présente une réponse élevée et une bonne sélectivité vis-à-vis de la détermination du K^+ en milieu acide à pH 7. Le capteur développé présente des performances électrochimiques avancées avec une faible limite de détection

Pour conclure, ce nouveau capteur sélectif au potassium peut être appliqué avec succès et une bonne précision à la détermination des ions de ce métal dans des milieux réels

Ce travail proposé pour réaliser un capteur électrochimique de carbone vitreux pour la détection d'ions métallique potassium. La spécificité d'un capteur est obtenue par l'adjonction de la couche chimiquement sensible. Toutefois, les caractéristiques des capteurs (sensibilité et sélectivité) dépendent non seulement des couches sensibles mais aussi des structures des trois électrodes, des tensions appliqués et du type de dépôts réalisé. Les résultats ont montré que le capteur de l'influence des ions K^+ est très important.

REFERENCE

- [1] présentation du rôle du potassium dans l'organisme - troubles hormonaux et métaboliques - manuels msd pour le grand public (msdmanuals.com).
- [2] h. arwin, "is ellipsometry suitable for sensor applications?", sensors actuators, a phys. 92, 43–51 (2001).
- [3]f. yu, fiber optic sensors (marcel dekker, 2008), p. 1–12.
- [4]j. haus, optical sensors (wiley vch, 2010), p. 1–12
- [5] d.r. shankaran, k. v. gobi, n. miura, sensors and actuators b 121 2007 158– 177.ernard-lyon i, 2004.
- [6] s. huard, polarization of the light (wiley-blackwell, 1997), p. 41–54.
- [7] h. arwin, "is ellipsometry suitable for sensor applications?", sensors actuators, a phys. 92, 43–51 (2001).
- [8] t. harland et i. eugene, handbook of ellipsometry (william andrez, 2006), p. 12–26.
- [9]"14 - interferometric sensors", in basics of interferometry (second edition), sous la dir. de p. hariharan et p. hariharan, second edition (academic press, burlington, 2007), p. 121 –132.
- [10]"a. ymeti, j. greve, p. v. lambeck, t. wink, t. a. m. beumer et r. r. wijn, "fast , ultrasensitive virus detection using a young interferometer sensor", nano letters 7, 12–15 (2007)
- [11] m. sieger, j. haas, m. jetter, p. michler, m. godejohann et b. mizaikoff, "midinfrared spectroscopy platform based on gaas/algaas thin-film waveguides and quantum cascade lasers", anal. chem. 88, 2558–2562 (2016).
- [12] b. stuart,infrared spectroscopy: fundamentals and applications(wiley-blackwell, 2004), p. 1–13.
- [13] t. nicolet, introduction to fourier transform infrared spectrometry (wiley-blackwell,

2001), p. 7–23.

[14] t. aoki, in *characterization of materials* (john wiley & sons, inc., 2002).

[15] j. lakowicz, *principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd ed. (springer, 2006), p. 7–25.

[16] s. weiss, “fluorescence spectroscopy of single biomolecules”, *science* 283 (1999).

[17] m. l. simpson, g. s. sayler, g. patterson, d. e. nivens, e. k. bolton, j. m. rochelle, j. c. arnott, b. m. applegate, s. ripp et m. a. guillorn, “an integrated cmos microluminometer for low-level luminescence sensing in the bioluminescent bioreporter integrated circuit”, *sensors and actuators b: chemical* 72, 134–140 (2001).

[18] a. liu, r. haisheng, r. jones, o. cohen, d. hak et m. panicia, “optical amplification and lasing by stimulated raman scattering in silicon waveguides”, *journal of lightwave technology* 24, 1440–1455 (2006).

[19] d. ruchita et y. agrawal, “raman spectroscopy : recent advancements , techniques and applications”, *vibrational spectroscopy*, 163–176 (2011).

[20] j. barbillet et p. dhamelincourt, “raman confocal microprobing , imaging and fibre-optic remote sensing : a further step in molecular analysis”, *raman spectroscopy* 25, 3–11 (1994).

[21] k. b. mabrouk, t. h. kauffmann et m. d. fontana, “abilities of raman sensor to probe pollutants in water”, *journal of physics: conference series* 450, 012014 (2013).

[22] y. roggo, p. chalus, l. maurer, c. lema-martinez, a. edmond et n. jent, “a review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies”, *pharmaceutical and biomedical analysis* 44, 683–700 -2007.

[23] daylight-solutions, region du mir. représentation graphique de la localisation dans le mir des molécules d'intérêt avec des forts absorptions. http://www.daylightsolutions.com/technology/qcl_technology.htm, accessed: 2016-06-17.

[24] gertrude wenga , mise en œuvre d'un capteur chimique et biologique à base de nanofils

de silicium ,de l'université de rennes 1, 09 décembre 2013,p16.

[25] a.t. mai, développement de biocapteurs électrochimiques à base de tyrosinase pour la détection de polluants organiques en phase aqueuse, thèse d'Université, université clude

[26] s. suganuma, m. watanabe, t. kobayashi, and s wakabayashi, "so2 gas sensor utilizing stabilized zirconia and sulfate salts with a new working mechanism", solid state ionics, vol. 126 1999 ,pp. 175-179

[27] benoit torbiero, "développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide ", thèse de doctorat, laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes du cnrs, toulouse, 2006.

[28]:j.e.davis, robert l solsky, linda giering, saroj malhotra, clinical chemistry, anal.chem, 55(5), 202-214, (1983).

[29] J.E.Davis, Robert L Solsky, Linda Giering, Saroj Malhotra, Clinical Chemistry, Anal.Chem, 55(5), 202-214, (1983).

[30]: raluca-ioana stefan, hassan y.aboul-enein, validation criteria for developing ion-selective membrane electrodes for analysis of pharmaceuticals, accred qual assur3:194-196,(1998).

[31]:m.benounis, nj.renault, h.halouani, r.lamartine, i.d.bonnamour, detection of heavy metals by an optical fiber sensor with a sensitive cladding including a new chromogenic calyx [4] arene molecule, materials science and engineering c26, 364-

368,(2006).:renatos.freire, laurot.kubota, application of self-assembler monolayer-based electrode for voltammetry determination of copper, electrochimicaacta, 49, 3795-3800,(2004).

[32]:ziying guo,feng,yanxia hou,nicole jaffrezic-renault, quantitative determination of zinc in milikvetch by anodic stripping voltammetry with bismuth

filelectrodes,talanta65,10521055,(2005).

[33]:dana vlascici, eugenia fagadar cosma, elena maria pica, viorica cosma , otilia, bizerea ,gheorghe milihailescu ,liliana olenic,free base porphyrins as ionophores for heavy metal sensors , sensors ;8,4995-5004,(2008).

[34]:ashok kumar singh puja saxena ,rupam signgh,new cadmium (ii) –selective electrode based on a tetraazacyclohexadeca macrocyclic ionophore, japan soceity for analytical sciences ,vol 22,179-181,(2005).

[35]: wei zhang, ursula e; spichiger, an impedance study of mg+2 –selective membranes, electrochimica acta45, 2259-2266, (2000)

[36]: Agarwal, P., Orazem, M. E., & Garcia-Rubio, L. H. (1995). Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy : III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations. Journal of the Electrochemical Society, 142(12), 4159.

[37]:. Borkowska et al, "Double layer structure at the mercury/N-methylformamide interface", J. Electroanal. Chem., Vol. 124, 1981, pp. 263-275.

[38]: Henno J. Gericke et al, Solvent and electrolyte effects in enhancing the identification of intramolecular electronic communication in a multi redox-active diruthenium.

[40] [https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible](https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie_analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible)

[41]: D. Devilliers et É. Mahé, Cellules électrochimiques: aspects thermodynamiques et Cinétiques; (2003).

[42] Joseph WANG, "Analytical electrochemistry, Second Edition", Wiley-VCH; 2000, pp 72,

[43]: Agarwal, P., Orazem, M. E., & Garcia-Rubio, L. H. (1995). Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy : III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations. Journal of the Electrochemical Society, 142(12), 4159.

- [44] J. M. Zen, D. M. Tsai, H. H. Yang, "Sensitive Determination of Zinc(II) in Real Samples Using a Poly(4-vinylpyridine)/Mercury Film Electrode, Sensitive Determination of Zinc(II) in Real Samples Using a Poly(4-vinylpyridine)/Mercury Film Electrode", Chinese Chemical Society, Vol. 50, 2003, pp. 375-380.
- [45] L. Tang, X. Dai, K. Zhong, D. Wu, X. Wen, "A novel 2, 5-diphenyl-1, 3, 4-oxadiazole derived fluorescent sensor for highly selective and ratiometric recognition of Zn²⁺ in water through switching on ESIPT", Sens. Actuators B vol. 203, 2014, pp. 557–564. Sens. Actuators B, Vol. 203, 2014, pp. 557–564.
- [46] Królicka, A. Bobrowski, "Employing a magnetic field to amplify zinc signal obtained at bismuth film screen-printed electrodes generated using dual bismuth precursor", Electrochim. Acta, Vol. 187, 2016, pp. 224–233.
- [47] S. Uba, B.R. Horrocks, A. Uzairu, M.S. Sallau, H. Abba, "Comparative Studies of Heavy Metals in Mine Water by Square Wave Stripping Voltammetry and Atomic Spectroscopy", International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, Vol. 4, 2014, pp. 417-429.
- [48] C. Locatelli, "Heavy Metals in Matrices of Food Interest: Sequential Voltammetric Determination at Trace and Ultratrace Level of Copper, Lead, Cadmium, Zinc, Arsenic, Selenium, Manganese and Iron in Meals", Electroanal., Vol.16, 2004, pp. 1478–1486.
- [49] M. Á.G. Rico, M. Olivares-Marín, E.P. Gil, "A Novel Cell Design for the Improved Stripping Voltammetric Detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) on Commercial Screen-Printed Strips by Bismuth Codeposition in Stirred Solutions", Electroanal., Vol. 20, pp. 2608–2613. DOI: 10.1002/elan.200804360
- [50] M. Hosseini, S.D. Abkenar, M.R. Ganjali, F. Faridbod, "Determination of zinc (II) ions in waste water samples by a novel zinc sensor based on a new synthesized Schiff's base", Mater. Sci. Eng., Vol. 31, 2011, pp. 428–433.

- [51] E. Roy, S. Patra, R. Madhuri, P.K. Sharma, "Development of an imprinted polymeric sensor with dual sensing property for trace level estimation of zinc and arginine", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 49, 2015, pp. 25–33
- [52] L. A. Tobias Kogel, E. Boschmann, J. Baur, "Lubricant induced metal corrosion - an electrochemical impedance spectroscopy approach", *Goriva i maziva*, Vol. 55, 2016, pp. 131-135.
- [53] d. calvetti, g. capo rangel, l. gerardo giorda, e. somersalo, a computational model integrating brain electrophysiology and metabolism highlights the key role of extracellular potassium and oxygen, *j. thor. biol.* 446 (2018) 238–258.
- [54] m. teresa, s.r. gomes, k.s. tavares, j.a.b.p. oliveira, the quantification of potassium using a quartz crystal microbalance, *analyst* 125 (2000)
- [55] w. walz, role of astrocytes in the clearance of excess extracellular potassium, *neurochem. int.* 36 (2000) 291–300.
- [56] m.f.s. teixeira, b.h. freitas, p.m. seraphim, l.o. salmazo, m.a. nobre, s. lanfredi, development of an electrochemical sensor for potassium ions based on ksr2nb5o15 modified electrode, *procedia chem.* 1 (2009) 293–296.
- [57] m. naderi, m. hosseini, m.r. ganjali, naked-eye detection of potassium ions in a novel gold nanoparticle aggregation-based aptasensor, *spectrochim. acta part. a* 195 (2018) 75–83.
- [58] l. d'elia, g. barba, f.p. cappuccio, p. strazzullo, potassium intake, stroke, and cardiovascular disease a meta-analysis of prospective studies, *j. am. coll. cardiol.* 57 (2011) 1210–1219.
- [59] h.r. pohl, j.s. wheeler, h.e. murray, sodium and potassium in health and disease, *metal ions life sci.* 13 (2013) 29–47.
- [60] k.m. modesto, j.e. moller, w.k. freeman, c. shub, k.r. bailey, p.a. pellicka, safety of exercise stress testing in patients with abnormal concentrations of serum potassium, *am. j. cardiol.* 97 (2006) 1247–1249.

- [61] h.r. yu, x.j. ju, r. xie, w. wang, b. zhang, l.y. chu, portable diagnosis method of hyperkalemia using potassium-recognizable poly(n-isopropylacrylamide-co-benzo15-crown5-acrylamide) copolymers, *anal. chem.* 85 (2013) 6477–6484.
- [62] a.n. jones, k.e. hansen, hong, et al., twenty-four hour and spot urine metabolic evaluations: correlations versus agreements. (*urology* 2010; 75: 1294-1298), *urology* 76 (2010) 1021–1022 author reply 2-3.
- [63] r.r. overman, a.k. davis, the application of flame photometry to sodium and potassium determinations in biological fluids, *j. biol. chem.* 168 (1947) 641–649.
- [64] z. zhang, q. dou, h. gao, b. bai, y. zhang, d. hu, et al., 30 s response time of k(+) ionselective hydrogels functionalized with 18-crown-6 ether based on qcm sensor, *adv. health mater.* 7 (2018).
- [65] x. liu, c. ye, x. li, n. cui, t. wu, s. du, et al., highly sensitive and selective potassium ion detection based on graphene hall effect biosensors, *mater* 11 (2018) 1–9
- [66] h. bischof, m. rehberg, s. stryeck, k. artinger, e. eroglu, m. waldeck-weiermair, et al., novel genetically encoded fluorescent probes enable real-time detection of potassium in vitro and in vivo, *nat. commun.* 8 (2017).
- [67] f. he, y.l. tang, s. wang, y.l. li, d.b. zhu, fluorescent amplifying recognition for dna gquadruplex folding with a cationic conjugated polymer: a platform for homogeneous potassium detection, *j. am. chem. soc.* 127 (2005) 12343–12346.
- [68] z. chen, l. chen, h. ma, t. zhou, x. li, aptamer biosensor for label-free impedance spectroscopy detection of potassium ion based on dna g-quadruplex conformation, *biosens. bioelectron.* 48 (2013) 108–112.
- [69] b.c. zhu, m.a. booth, h.y. woo, j.m. hodgkiss, j. travas-sejdic, label-free, electrochemical quantitation of potassium ions from femtomolar levels, *chem. asian j* 10 (2015) 2169–2175.
- [70] x. yang, t. li, b.l. li, e.k. wang, potassium-sensitive g-quadruplex dna for sensitive visible potassium detection, *analyst* 135 (2010).

- [71] l.h. wang, x.f. liu, x.f. hu, s.p. song, c.h. fan, unmodified gold nanoparticles as a colorimetric probe for potassium dna aptamers, *chem. commun.* (2006) 3780–3782.
- [72] z.b. chen, y.q. huang, x.x. li, t. zhou, h. ma, h. qiang, et al., colorimetric detection of potassium ions using aptamer-functionalized gold nanoparticles, *anal. chim. acta* 787 (2013) 189–192.
- [73] k.k. chang, s. wang, h. zhang, q.q. guo, x.r. hu, z.l. lin, et al., colorimetric detection of melamine in milk by using gold nanoparticles-based lspr via optical fibers, *plos one* 12 (2017).
- [74] h. liu, y.n. ding, b.c. yang, z.x. liu, q.y. liu, x. zhang, colorimetric and ultrasensitive detection of h₂o₂ based on au/co₃o₄-ceox nanocomposites with enhanced peroxidase-like performance, *sens. actuators b* 271 (2018) 336–345.
- [75] s. ma, j. he, m.z. guo, x.h. sun, m.d. zheng, facile colorimetric detection of 6-benzylaminopurine based on p-aminobenzenethiol functionalized silver nanoparticles, *rsc adv.* 6 (2016) 106608–106614
- [76] m.k. lam, t. gadzikwa, t. nguyen, a. kausar, b.s. alladin-mustan, m.d. sikder, et al., tuning toehold length and temperature to achieve rapid, colorimetric detection of dna from the disassembly of dna-gold nanoparticle aggregates, *langmuir* 32 (2016) 1585–1590.
- [77] y.m. leng, j.b. he, b. li, x.j. xing, y.m. guo, l.q. ye, et al., the effects of colorimetric detection of heavy metal ions based on au nanoparticles (nps): size and shape-a case of co²⁺, *appl. phys. a: mater.* 123 (2017).
- [78]sci-hub10.10snb.2018.10.139
- [79] J.E.Davis, Robert L Solsky, Linda Giering, Saroj Malhotra, *Clinical Chemistry, Anal.Chem*, 55(5), 202-214, (1983).

RESUMIE

وسيط الأشعة فوق البنفسجية المرئي هو المنطقة الطيفية بين 450 و 650 ميكرومتر. يمثل هذا النطاق من الأطوال الموجية اهتمامًا علميًا قويًا بفضل وجود التحولات الاهتزازية الأساسية المميزة لأنواع الجزيئية في الطور السائل. أجهزة استشعار بصرية متكاملة أصبحت بديلاً ممتازاً للكشف في الموقع لأنها تتمتع بمزايا معينة على أنواع أخرى من أجهزة الاستشعار ، مثل دمج العناصر في جهاز مضغوط. قدرة على إجراء عمليات الكشف الانتقائي والكمي في مختلف المجالات المجتمعية مثلًا لصحة والدفاع والبيئة. في هذه الأطروحة ، نقدم تصميم مستشعر بصري لمحول طيفي متكامل يعتمد على جزيئات الذهب النانوية و abc. باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية ، نلاحظ اكتشافاً جيداً لبوتاسيوم عند الطول الموجي بين 450 و 650 ميكرومتر تم تخصيص الجزء الثاني من عملنا لتطوير جهازي استشعار. حساس كهروكيميائي انتقائي يستخدم أيونات البوتاسيوم في الدم ، على أساس الأنابيب النانوية الكربونية المزينة بجزيئات الذهب المطبقة للكشف عن البلازما في الدم. أولاً ، قمنا بتطوير مستشعر الكربون الزجاجي المعدل الانتقائي لأيونات NPs + Abc وتطبيقه على مصفوفات حقيقية. تم تعديل سطح قطب الكربون الزجاجي عن طريق التطعيم الكهروكيميائي يظهر هذا المستشعر حساسية عالية وانتقائية أفضل لشوارد البوتاسيوم.

Le moyen UV visible est la région spectrale comprise entre 450 et 650µm. Cette gamme de longueurs d'onde présente un fort intérêt scientifique grâce à la présence des transitions vibrationnelles fondamentales caractéristiques d'espèces moléculaires en phase liquide. Les capteurs en optique intégrée sont devenus une excellente alternative pour la détection in situ car ils présentent certains avantages sur les autres types de capteurs, tels que l'intégration des éléments dans un dispositif compact. Ils sont capables d'effectuer des détections sélectives et quantitative dans divers domaines sociétaux tels que la santé, la défense et l'environnement. Dans cette mémoire, nous présentons la conception, de capteur optique d'un transducteur spectroscopique intégré à base nanoparticule d'or et abc. à l'aide de spectroscopie UV on observe une bonne détection k+ a longueur d'onde entre 450 et 650µM. La seconde partie de notre travail consiste ont été consacrés au développement de deux capteurs.

Un capteur électrochimique sélectif aux ions de potassium dans les sangs, à base de nanotubes de carbone décorés par des particules d'or appliqué à la détection de plasma dans le sang.

Dans un premier lieu, nous avons élaboré un nouveau capteur de carbone vitreux modifié sélectif aux ions K^+ et appliqué aux matrices réelles. La surface de l'électrode de carbone vitreux a été modifiée par un greffage électrochimique. Ce capteur montre une haute sensibilité et une meilleure sélectivité au K^+ .

The visible UV medium is the spectral region between 450 and 650 nm. This range of wavelengths presents a strong scientific interest thanks to the presence of the fundamental vibrational transitions characteristic of molecular species in liquid phase. Integrated optical sensors have become an excellent alternative for in situ detection as they have certain advantages on other types of sensors, such as the integration of elements in a compact device. They are capable of performing selective and quantitative detections in various societal domains such as health, defense and the environment. In this thesis, we present the design of an optical sensor of an integrated spectroscopic transducer based on gold nanoparticle and abc. using uv spectroscopy we observe a good K^+ detection at wavelength between 450 and 650 nm.

The second part of our work consists were devoted to the development of two sensors. A selective electrochemical sensor using potassium ions in the blood, based on carbon nanotubes decorated with gold particles applied to the detection of plasma in the blood.

First, we have developed a new K^+ ion-selective modified vitreous carbon sensor and applied to real matrices. The surface of the glassy carbon electrode has been modified by grafting electrochemical. This sensor shows high sensitivity and better selectivity to K^+ .